

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

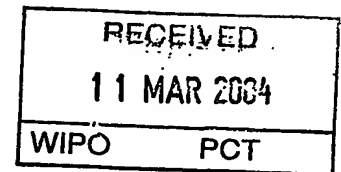
26. 1. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 2月 3日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-025961
[ST. 10/C]: [JP2003-025961]



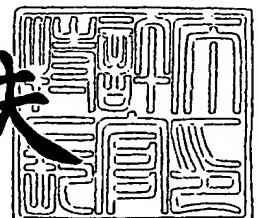
出 願 人
Applicant(s): 日東電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 R7192

【提出日】 平成15年 2月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 5/30

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
 内

 【氏名】 松永 卓也

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
 内

 【氏名】 首藤 俊介

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
 内

 【氏名】 小林 弘明

【特許出願人】

 【識別番号】 000003964

 【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 110000040

 【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

 【代表者】 池内 寛幸

 【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 139757

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107308

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 位相差フィルムおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光学的異方性層と位相差層とを含み、前記位相差層が配向した液晶性化合物を含む位相差フィルムであって、前記光学的異方性層上に前記位相差層が直接積層されていることを特徴とする位相差フィルム。

【請求項 2】 前記位相差層が、配向したポリマーをさらに含む請求項 1 記載の位相差フィルム。

【請求項 3】 前記液晶性化合物の配向方向が、前記光学的異方性層の面方向に対して傾斜している請求項 1 または 2 記載の位相差フィルム。

【請求項 4】 前記液晶性化合物の配向方向が、前記位相差層の厚さ方向の位置によって異なる請求項 1 から 3 のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項 5】 前記液晶性化合物の配向方向のベクトルにおける前記光学的異方性層の面方向のベクトル成分が、前記光学的異方性層の光軸と直交する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項 6】 前記位相差層が、正の一軸性の屈折率異方性を有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項 7】 前記液晶性化合物が、架橋構造を有する請求項 1 から 6 のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項 8】 前記液晶性化合物が、ネマチック液晶性化合物を含む請求項 1 から 7 のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項 9】 前記光学的異方性層が、負の一軸性の屈折率異方性を有する請求項 1 から 8 のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項 10】 前記光学的異方性層が、二軸性の屈折率異方性を有する請求項 1 から 9 のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項 11】 前記光学的異方性層が、液晶性化合物を含む請求項 1 から 10 のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項 12】 前記光学的異方性層が、ポリイミドを含む請求項 1 から 11 のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項 13】 前記光学的異方性層が、透明基材上に形成されている請求項 1 から 12 のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項 14】 請求項 1 から 13 のいずれかに記載の位相差フィルムと偏光子とを含む光学素子。

【請求項 15】 透明保護フィルムをさらに含み、前記透明保護フィルムが、前記位相差フィルムと前記偏光子との間に挟まれている請求項 14 記載の光学素子。

【請求項 16】 前記偏光子が延伸したポリマーフィルムである請求項 14 または 15 記載の光学素子。

【請求項 17】 前記偏光子がポリビニルアルコール系偏光フィルムである請求項 14 から 16 のいずれかに記載の光学素子。

【請求項 18】 請求項 1 から 13 のいずれかに記載の位相差フィルムまたは請求項 14 から 17 のいずれかに記載の光学素子を含む画像表示装置。

【請求項 19】

光学的異方性層上に、液晶性化合物と偏光紫外線光に反応するポリマーとを含む溶液を塗布する工程と、

前記溶液を乾燥して位相差層の前駆層を形成する工程と、

前記前駆層表面に偏光紫外線光を照射する工程とを含む、

位相差フィルムの製造方法。

【請求項 20】 前記液晶性化合物を架橋させる工程をさらに含む請求項 19 記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 21】 前記前駆層表面に非偏光紫外線光を照射する工程をさらに含む、請求項 19 または 20 記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 22】

請求項 19 から 21 のいずれかに記載の製造方法により製造された位相差フィルムと偏光子とを準備し、前記位相差フィルムおよび前記偏光子の少なくとも一方に接着剤を塗布する工程と、

前記接着剤を乾燥する工程と、

前記位相差フィルムと前記偏光子とを、前記接着剤塗布面を介して貼り合わせ

る工程とを含む、
光学素子の製造方法。

【請求項 23】

請求項 19 から 21 のいずれかに記載の製造方法により製造された位相差フィルムと、透明保護フィルムが接着された偏光子とを準備し、前記位相差フィルムおよび前記透明保護フィルムの少なくとも一方に接着剤を塗布する工程と、

前記接着剤を乾燥する工程と、

前記位相差フィルムと前記透明保護フィルムとを、前記接着剤塗布面を介して貼り合わせる工程とを含む、
光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像表示装置、例えば液晶表示装置（LCD）等に好ましく用いられる位相差フィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

位相差フィルム（光学補償フィルム、補償シート等とも呼ばれる）は、光学補償により液晶表示装置等の画像表示装置におけるコントラスト向上や視野角範囲の拡大を実現する重要な部材である。

【0003】

最近、前記位相差フィルムを用いた光学補償において、より高度な補償のために、光軸方向が異なる複数の層を重ね合わせる技術が数多く提案されている。例えば、特に航空機材用の LCD の視野角補償のためには、A-Plate 位相差フィルムと O-Plate 位相差フィルムを重ね合わせて用いることが有効であることが報告されている（特許文献 1 参照）。また、A-Plate、O-Plate、C-Plate の積層の組み合わせによる LCD の視野角補償も提案されている（特許文献 2 参照）。さらに、液晶性化合物からなる補償層（位相差層）を、光配向膜を介して積層した補償シート（位相差フィルム）を提案するもの

もある（例えば特許文献3参照）。なお、前記A-plate、C-plateおよびO-plateとは、いずれも、いわゆる一軸性の光学的異方性を有する層である。前記A-plateは、光軸がその面内方向に存在し、その光学特性条件が下記式（I）を満たす場合はPositive（正の）A-plate、下記式（II）を満たす場合はNegative（負の）A-plateと呼ばれる。

$$n_x > n_y = n_z \quad (I)$$

$$n_x < n_y = n_z \quad (II)$$

また、前記C-plateは、光軸がその面内方向と垂直な厚み方向に存在し、その光学特性条件が下記式（III）を満たす場合はPositive（正の）C-plate、下記式（IV）を満たす場合はNegative（負の）C-plateと呼ばれる。

$$n_x = n_y < n_z \quad (III)$$

$$n_x = n_y > n_z \quad (IV)$$

上記式（I）～（IV）において、 n_x 、 n_y および n_z は、前記層におけるX軸、Y軸およびZ軸方向の屈折率を示す。ただし、前記X軸およびY軸のどちらかは、前記層の面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、他方は、その軸に垂直な前記面内の軸方向である。Z軸は、前記X軸およびY軸に垂直な厚み方向を示す。そして、前記O-plateでは、光軸方向は面内方向およびZ軸方向（面内方向に垂直な厚み方向）から見て傾いている。

【0004】

前記複数の層を重ね合わせるためには、複数の位相差フィルムを用いる方法と、単一の位相差フィルム上に前記複数の層を積層させる方法とが考えられるが、液晶表示装置の薄型化のためには後者の方法が良い。位相差フィルムには延伸により屈折率異方性を持たせた延伸フィルムや液晶性化合物をフィルム上に塗工して配向させた塗工フィルム等があるが、単一の位相差フィルム上に前記複数の層を

積層できるのは塗工フィルムである。近年は液晶表示装置のさらなる薄型化と高機能化が強く要求されており、特に、光学的異方性層と一層以上の位相差層とを含む塗工フィルムの開発が注目を集めている。

【0005】

前記塗工フィルムにおいて、液晶性化合物を含む位相差層を形成させるためには、前記液晶性化合物をある特定の軸方向に配向させる必要がある。そのための方法として、配向膜を用いる方法（例えば特許文献3参照）および配向基板を用いる方法がある。

【0006】

配向膜を用いる方法の概要は、例えば以下の通りである。すなわち、まず、光学的異方性層がその上に形成された基材を準備する。この基材としては、例えば、透明で光学的に等方な高分子フィルム等が用いられる。次に、前記光学的異方性層の上に配向膜形成用の液を塗工して平滑な膜を形成する。さらにその膜にラビング処理や光照射等を施して液晶配向規制力を付与し、配向膜とする。そして、その配向膜上に、液晶性化合物の溶液または熔融した液晶性化合物等を塗工し、位相差層を形成させる。位相差層を二層以上積層させる場合は、位相差層上にさらに配向膜形成用の液を塗工し、その後前記と同様の操作を繰り返して配向膜および位相差層を形成させる。

【0007】

この方法は、各位相差層を形成させるたびに配向膜の形成工程が必要であり、そのつどラビング処理や光照射等の処理を施す必要がある。そのため、材料および製造工程数を多く必要とし、コストがかかる。また、一般に、光学的異方性層は高分子化合物からなり、配向膜形成用の液中に含まれる有機溶媒等により浸食されやすい。そのため、配向膜形成用の液を塗布しても、前記液が光学的異方性層中にしみ込み、配向膜としての機能を果たさなくなるおそれがある。

【0008】

一方、配向基板を用いる方法の概要は以下の通りである。すなわち、まず、光学的異方性を有する配向基板を準備する。次に、その上に、液晶性化合物の溶液または熔融した液晶性化合物等を塗工し、位相差層を形成させる。一方、光学的

異方性層がその上に形成された基材を準備する。この基材としては、例えば、透明で光学的に等方な高分子フィルム等が用いられる。次に、前記光学的異方性層の上に接着剤を塗布する。そして、前記位相差層と前記接着剤とを貼り合せた後、前記配向基板を除去する（以下、この操作を「転写」ということがある）。位相差層を二層以上積層させる場合は、位相差層上にさらに接着剤を塗布し、その上にさらに別途作製した位相差層を転写する。

【0009】

しかし、この方法は、位相差層を形成するたびに液晶性化合物を配向基板に塗工する工程と転写する工程が必要であり、位相差フィルムの製造プロセスが煩雑でコストが高くなる。また、位相差層ごとに配向性の異なる配向基板を準備する必要があり、このため材料コストがさらにかかる。また、配向基板としては、一般にコスト等の観点から延伸プラスチックフィルム、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム等が用いられるが、液晶性化合物の配向を任意に制御することが困難であるという問題がある。

【0010】

上記の通り、配向膜や配向基板を用いる方法は、製造工程数が多く材料コストもかかるという問題がある。また、配向膜や接着剤等は、位相差フィルムの光学的機能の観点からは不要であり、薄型化のためにはなるべく省略することが好ましい。

【0011】

配向膜や配向基板を用いずに液晶を配向させる技術、特に偏光紫外線光を用いる方法はこれまでにいくつか報告されている（例えば特許文献4および非特許文献1参照）。例えば、直線光重合性ポリマーと光重合性液晶モノマーとの混合物を用いて液晶配向層を作製する方法が開示されている。この方法では、まず、ガラスプレート上に前記混合物を塗工し、次に偏光紫外線光を照射して前記ポリマーを重合させる。そして、前記液晶モノマーを非偏光の紫外線により硬化させると、前記偏光紫外線光の偏光面に平行な配向を有する液晶配向層が得られる（特許文献4参照）。また、光反応性液晶ポリマーと液晶モノマーとの混合物に偏光紫外線を照射し、その後熱処理して液晶配向層を得る方法もある（非特許文献1

参照)。

【0012】

しかし、これらの例における液晶配向層は、いずれもガラスプレート等の上に単独で形成されており、フィルム上の位相差層として作製されてはいない。さらに、前記液晶配向層はいずれも単層として形成されており、光学的異方性層の上に位相差層を形成した例、および位相差層を二層以上重ねて形成した例は示されていない。

【0013】

【特許文献1】

米国特許第6266114号明細書

【特許文献2】

米国特許第5504603号明細書

【特許文献3】

特開2002-14233号公報

【特許文献4】

特表2002-517605号公報

【非特許文献1】

川月ら、Jpn. J. Appl. Phys., 2002, Vol.41, p.198-200

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、位相差層の配向方向が高精度に制御されており、かつ製造コストが低い位相差フィルムおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明の位相差フィルムは、光学的異方性層と位相差層とを含み、前記位相差層が配向した液晶性化合物を含む位相差フィルムであって、前記光学的異方性層上に前記位相差層が直接積層されていることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施形態について説明する。

【0017】

本発明の位相差フィルムは、光学的異方性層上に、配向膜や接着剤を介せずに位相差層が直接積層されているため、配向膜や接着剤の材料コストが節約できる。また、配向膜や接着剤等がない分、薄型化が可能である。なお、本発明では、光学的異方性層のうち、もう一層の光学的異方性層上に直接積層されており、かつ配向した液晶性化合物を含むものを、「位相差層」と呼ぶ。

【0018】

本発明の位相差フィルムは、前記の通り光学的異方性層と位相差層とを主要構成要素とする。まず、前記位相差層について説明する。

【0019】

本発明の位相差フィルムにおいて、前記位相差層は一層に限定されず、複数存在しても良い。各位相差層は、それらの間に配向膜や接着剤等を介せずに直接積層されていることが好ましい。位相差層の数は特に限定されず、位相差フィルムが搭載される液晶表示装置の液晶セル等に応じて適宜選択すれば良い。

【0020】

前記位相差層に含まれる液晶性化合物は特に限定されないが、例えば、棒状液晶性化合物、平板状液晶性化合物およびそれらの重合体等を使用することができる。また、単独で使用しても二種類以上を混合して使用しても良く、重合体の場合はホモポリマーでもヘテロポリマー（共重合体）でも良い。前記重合体は、液晶性を残していても良いし、重合や架橋により液晶性が失われていても良い。前記液晶性化合物は、架橋構造を有することが、配向状態が前記架橋構造により固定化され熱に対して安定であるため好ましい。また、配向性が良好であり配向欠陥が少ないという理由により、ネマチック液晶性化合物を含むことが好ましい。

【0021】

前記液晶性化合物としては、具体的には、例えば、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シク

ロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類、アルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類等の液晶性化合物およびそれらの重合物等が使用可能である。

【0022】

前記液晶性化合物の配向方向は特に限定されず、最適な光学補償が得られるように適宜設定すれば良い。例えば、ツイストネマチック（TN）型液晶表示装置やOCB型液晶表示装置の液晶セルにおいて良好な視野各特性を達成するためには、前記配向方向が前記光学的異方性層の面方向に対して傾斜していることが好ましい。この配向状態としては、例えば、いわゆるホモジニアスチルト配向やハイブリッド配向等がある。これらの中でも、表示特性や製造し易さ等の観点から、前記液晶性化合物の傾斜角度が前記位相差層の厚さ方向の位置によって連続的に変化するハイブリッド配向が好ましい。また、良好な視野角補償を得るためには、前記液晶性化合物の配向方向のベクトルにおける前記光学的異方性層の面方向のベクトル成分が、前記光学的異方性層の光軸と直交することが好ましい。前記液晶性化合物の配向方向が前記位相差層の厚さ方向の位置によって異なる配向状態は、前記ハイブリッド配向の他に、いわゆるカイラルネマチック配向等がある。VA型液晶表示装置において良好な視野角補償を得るためにはカイラルネマチック配向等が好ましい。その他にも画像表示装置の種類等に応じ好ましい配向状態を適宜選択することができ、例えば、いわゆるホモジニアス配向やホメオトロピック配向等が可能である。

【0023】

前記位相差層は、前記液晶性化合物の配向方向を保持しやすいという理由により、配向したポリマーをさらに含むことが好ましい。前記液晶性化合物と前記ポリマーとの比は特に限定されず、それら物質の種類によっても異なるが、前記位相差層の性能や製造し易さ等を考慮して適宜選択すれば良い。さらに、前記位相差層は、その機能を阻害しない範囲内で前記液晶性化合物および前記ポリマー以外の物質を適宜含んでも良い。

【0024】

また、前記位相差層の光学特性は特に限定されず、最適な光学補償が得られるように適宜設定すれば良いが、例えば、正の一軸性の屈折率異方性を有することが好ましい。

【0025】

次に、前記光学的異方性層について説明する。

【0026】

前記光学的異方性層の形態は特に限定されず、本発明の位相差フィルムが用いられる画像表示装置の種類や液晶表示素子の液晶セル等に応じて適宜選択すれば良いが、例えば、高分子化合物からなる延伸フィルム、または塗工膜等が選択可能である。前記塗工膜は、例えば、透明で光学的に等方な高分子フィルム等の上に形成して用いられる。

【0027】

前記延伸フィルムは特に限定されないが熱可塑性高分子を含むことが好ましく、前記熱可塑性高分子は単独で使用しても良いし二種類以上併用しても良い。前記熱可塑性高分子としては、例えば、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリノルボルネン系ポリマー、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、セルロースエステルおよびそれらの共重合体等が使用可能である。また、特開2001-343529号公報（WO01/37007）に記載のポリマーフィルムがあげられる。このポリマー材料としては、例えば、側鎖に置換または非置換のイミド基を有する熱可塑性樹脂と、側鎖に置換または非置換のフェニル基およびシアノ基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が使用でき、例えば、イソブテンとN-メチレンマレイミドからなる交互共重合体と、アクリロニトリル・スチレン共重合体とを有する樹脂組成物があげられる。なお、前記ポリマーフィルムは、例えば、前記樹脂組成物の押出成形物であってもよい。

【0028】

前記塗工膜を形成する材料としては、例えば各種高分子化合物や液晶性化合物等を使用することができ、単独で使用しても良いし二種類以上混合して使用して

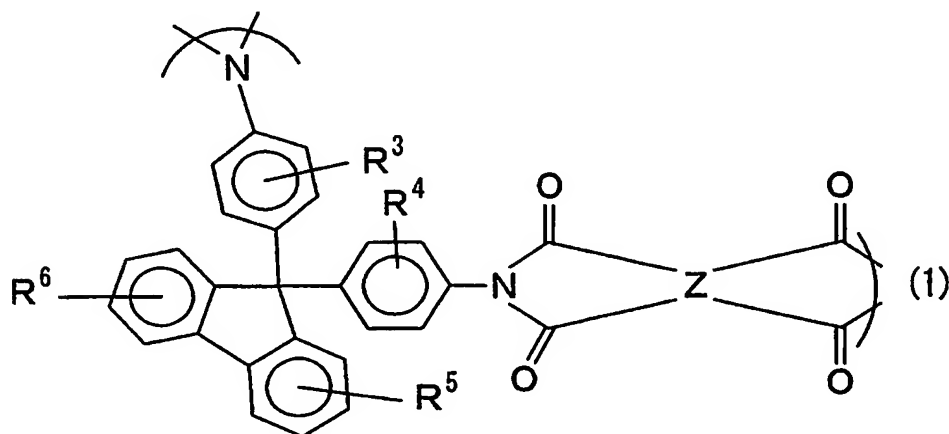
も良い。前記液晶性化合物の種類やその配向状態等は特に限定されないが、例えば、前記位相差層と同様である。また、前記高分子化合物は特に限定されないが、例えば、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリ（エーテルケトン）、ポリ（アミドイミド）およびポリ（エステルイミド）等が使用可能である。なお、ここで、ポリ（エーテルケトン）、ポリ（アミドイミド）およびポリ（エステルイミド）は、それぞれ、エーテル結合とカルボニル基とを含む高分子化合物、アミド結合とイミド結合とを含む高分子化合物、およびエステル結合とイミド結合とを含む高分子化合物を指す。以下、これら高分子化合物についてさらに具体的に説明する。

【0029】

前記ポリイミドとしては、例えば、面内配向性が高く有機溶剤に可溶なポリイミドがあげられる。例えば、特表2000-511296号公報に開示された、9,9-ビス(アミノアリール)フルオレンと芳香族テトラカルボン酸二無水物との縮合重合生成物、具体的には、下記式(1)に示す繰り返し単位を1つ以上含むポリマーがあげられる。

【0030】

【化1】



前記式(1)中、R³~R⁶は、水素、ハロゲン、フェニル基、1~4個のハロゲン原子またはC₁~10アルキル基で置換されたフェニル基、およびC₁~10アルキル基からなる群からそれぞれ独立に選択される少なくとも一種の置換基であ

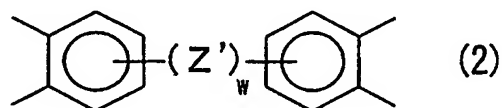
る。好ましくは、 $R^3 \sim R^6$ は、ハロゲン、フェニル基、1～4個のハロゲン原子または $C_1 \sim 10$ アルキル基で置換されたフェニル基、および $C_1 \sim 10$ アルキル基からなる群からそれぞれ独立に選択される少なくとも一種類の置換基である。

【0031】

前記式(1)中、Zは、例えば、 $C_6 \sim 20$ の4価芳香族基であり、好ましくは、ピロメリット基、多環式芳香族基、多環式芳香族基の誘導体、または、下記式(2)で表される基である。

【0032】

【化2】



前記式(2)中、Z'は、例えば、共有結合、 $C(R^7)_2$ 基、CO基、O原子、S原子、 SO_2 基、 $Si(C_2H_5)_2$ 基、または、 NR^8 基であり、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。また、wは、1から10までの整数を表す。 R^7 は、それぞれ独立に、水素または $C(R^9)_3$ である。 R^8 は、水素、炭素原子数1～約20のアルキル基、または $C_6 \sim 20$ アリール基であり、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。 R^9 は、それぞれ独立に、水素、フッ素、または塩素である。

【0033】

前記多環式芳香族基としては、例えば、ナフタレン、フルオレン、ベンゾフルオレンまたはアントラセンから誘導される4価の基があげられる。また、前記多環式芳香族基の置換誘導体としては、例えば、 $C_1 \sim 10$ のアルキル基、そのフッ素化誘導体、およびFやCl等のハロゲンからなる群から選択される少なくとも一つの基で置換された前記多環式芳香族基があげられる。

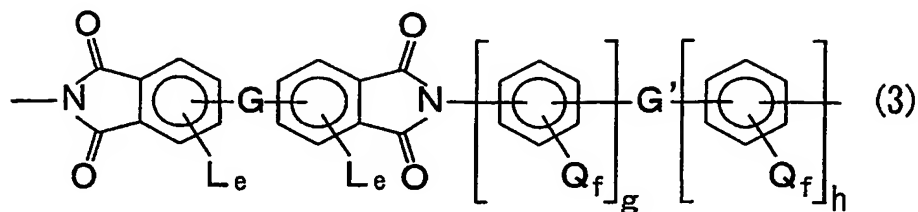
【0034】

この他にも、例えば、特表平8-511812号公報に記載された、繰り返し単位が下記一般式(3)または(4)で示されるホモポリマーや、繰り返し単位が下記一般式(5)で示されるポリイミド等があげられる。なお、下記式(5)

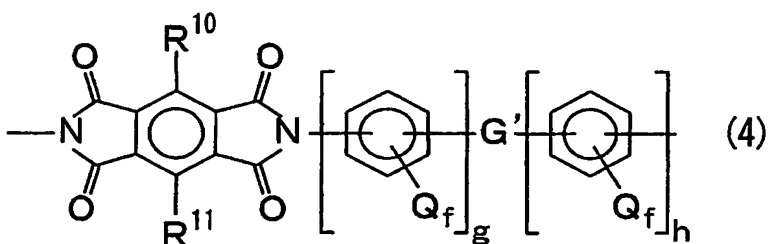
のポリイミドは、下記式 (3) のホモポリマーの好ましい形態である。

【0035】

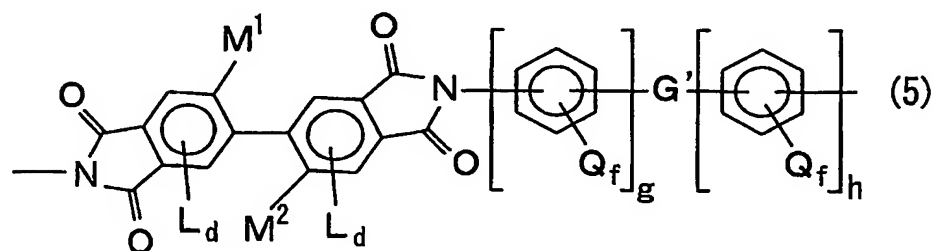
【化3】



【化4】



【化5】



【0036】

前記一般式 (3) ~ (5) 中、G および G' は、例えば、共有結合、CH₂基、C(CH₃)₂基、C(CF₃)₂基、C(CX₃)₂基 (ここで、X は、ハロゲンである。)、CO基、O原子、S原子、SO₂基、Si(CH₂CH₃)₂基、および、N(CH₃)基からなる群から、それぞれ独立して選択される基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0037】

前記式(3)および式(5)中、Lは、置換基であり、dおよびeは、その置換数を表す。Lは、例えば、ハロゲン、C₁₋₃アルキル基、C₁₋₃ハロゲン化アルキル基、フェニル基、または、置換フェニル基であり、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記置換フェニル基としては、例えば、ハロゲン、C₁₋₃アルキル基、およびC₁₋₃ハロゲン化アルキル基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基を有する置換フェニル基があげられる。また、前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素があげられる。dは、0から2までの整数であり、eは、0から3までの整数である。

【0038】

前記式(3)～(5)中、Qは置換基であり、fはその置換数を表す。Qとしては、例えば、水素、ハロゲン、アルキル基、置換アルキル基、ニトロ基、シアノ基、チオアルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、アルキルエステル基、および置換アルキルエステル基からなる群から選択される原子または基であって、Qが複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素があげられる。前記置換アルキル基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基があげられる。また前記置換アリール基としては、例えば、ハロゲン化アリール基があげられる。fは、0から4までの整数であり、gおよびhは、それぞれ0から3および1から3までの整数である。また、gおよびhは、1より大きいことが好ましい。

【0039】

前記式(4)中、R¹⁰およびR¹¹は、水素、ハロゲン、フェニル基、置換フェニル基、アルキル基、および置換アルキル基からなる群から、それぞれ独立に選択される基である。その中でも、R¹⁰およびR¹¹は、それぞれ独立に、ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

【0040】

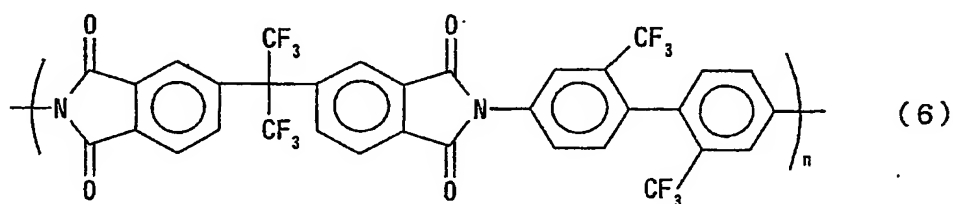
前記式(5)中、M¹およびM²は、同一であるかまたは異なり、例えば、ハロゲン、C₁₋₃アルキル基、C₁₋₃ハロゲン化アルキル基、フェニル基、または、置換フェニル基である。前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素があげられる。また、前記置換フェニル基としては、例えば、ハロゲン

、C₁₋₃アルキル基、およびC₁₋₃ハロゲン化アルキル基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基を有する置換フェニル基があげられる。

【0041】

これらポリイミドの中でも、例えば、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物と2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルとを反応させて得られるポリアミック酸をさらにイミド化して得られるポリイミド、すなわち下記式(6)で表されるポリイミドが特に好ましい。

【化6】



【0042】

なお、これらポリイミドのイミド化率は特に限定されないが高い程良く、理想的には100%であり、前記式(1)～(6)はそのイミド化率100%の状態を表す式である。

【0043】

前記ポリイミドとしては、その他、米国特許第5071997号公報、米国特許第5480964号公報および特表平10-508048号公報等に記載のポリイミドがある。さらに、例えば、前述のような骨格(繰返し単位)以外の酸二無水物やジアミンを、適宜共重合させたコポリマーがあげられる。

【0044】

前記酸二無水物としては、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物があげられる。前記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリト酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、複素環式芳香族テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-置換ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等があげられる。

【0045】

前記ピロメリト酸二無水物としては、例えば、ピロメリト酸二無水物、3, 6-ジフェニルピロメリト酸二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物、3, 6-ジブロモピロメリト酸二無水物、3, 6-ジクロロピロメリト酸二無水物等があげられる。前記ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等があげられる。前記ナフタレンテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 3, 6, 7-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロ-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物等があげられる。前記複素環式芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピリジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等があげられる。前記2, 2'-置換ビフェニルテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 2'-ジブロモ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等があげられる。

【0046】

また、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物のその他の例としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 5, 6-トリフルオロ-3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-((3, 4-ジカルボキシフェニル)-2, 2-ジフェニルプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物

、(3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物)、4, 4' - [4, 4' -イソプロピリデン-ジ(p-フェニレンオキシ)] ビス(フタル酸無水物)、N, N-(3, 4-ジカルボキシフェニル) -N-メチルアミン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) ジエチルシラン二無水物等があげられる。

【0047】

これらの中でも、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、2, 2' -置換ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましく、より好ましくは、2, 2' -ビス(トリハロメチル) -4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、さらに好ましくは、2, 2' -ビス(トリフルオロメチル) -4, 4', 5, 5' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。

【0048】

前記ジアミンとしては、例えば、芳香族ジアミンがあげられ、具体例としては、ベンゼンジアミン、ジアミノベンゾフェノン、ナフタレンジアミン、複素環式芳香族ジアミン、およびその他の芳香族ジアミンがあげられる。

【0049】

前記ベンゼンジアミンとしては、例えば、o-, m-およびp-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼンおよび1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼンのようなベンゼンジアミンから成る群から選択されるジアミン等があげられる。前記ジアミノベンゾフェノンの例としては、2, 2' -ジアミノベンゾフェノン、および3, 3' -ジアミノベンゾフェノン等があげられる。前記ナフタレンジアミンとしては、例えば、1, 8-ジアミノナフタレン、および1, 5-ジアミノナフタレン等があげられる。前記複素環式芳香族ジアミンの例としては、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリジン、および2, 4-ジアミノ-S-トリアジン等があげられる。

【0050】

また、前記芳香族ジアミンとしては、これらの他に、4, 4' -ジアミノビフェニル、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - (9-フルオレニリ

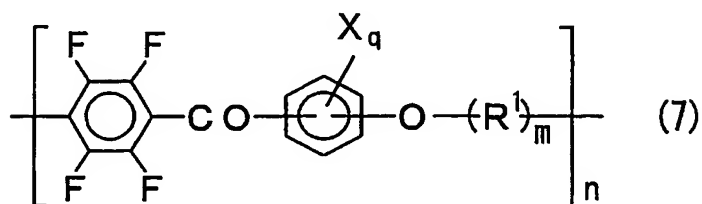
デン)-ジアニリン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラクロロベンジジン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等があげられる。

【0051】

前記ポリエーテルケトンとしては、例えば、特開2001-49110号公報に記載された、下記一般式(7)で表されるポリアリールエーテルケトンがあげられる。

【0052】

【化7】



前記式(7)中、Xは、置換基を表し、qは、その置換数を表す。Xは、例えば、ハロゲン原子、低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、低級アルコキシ基、または、ハロゲン化アルコキシ基であり、Xが複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。

【0053】

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、臭素原子、塩素原子およびヨウ素原子があげられ、これらの中でも、フッ素原子が好ましい。前記低級アルキル基としては、例えば、 $C_1\sim 6$ の直鎖または分岐鎖を有する低級アルキル基が好ましく、より好ましくは $C_1\sim 4$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、および、tert-ブチル基が好ましく、特に好ましくは、メチル基およびエチル基である。前記ハロゲン化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基等の前記低級アルキル基のハロゲン化物があげられる。前記低級アルコキシ基としては、例えば、 $C_1\sim 6$ の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基が好ましく、より好ましくは $C_1\sim 4$ の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基である。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、および、tert-ブトキシ基が、さらに好ましく、特に好ましくはメトキシ基およびエトキシ基である。前記ハロゲン化アルコキシ基としては、例えば、トリフルオロメトキシ基等の前記低級アルコキシ基のハロゲン化物があげられる。

【0054】

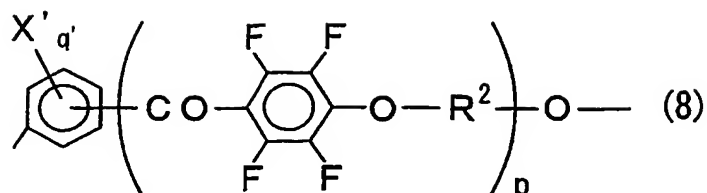
前記式(7)中、 q は、0から4までの整数である。前記式(7)においては、 $q=0$ であり、かつ、ベンゼン環の両端に結合したカルボニル基とエーテルの酸素原子とが互いにパラ位に存在することが好ましい。

【0055】

また、前記式(7)中、 R^1 は、下記式(8)で表される基であり、 m は、0または1の整数である。

【0056】

【化 8】



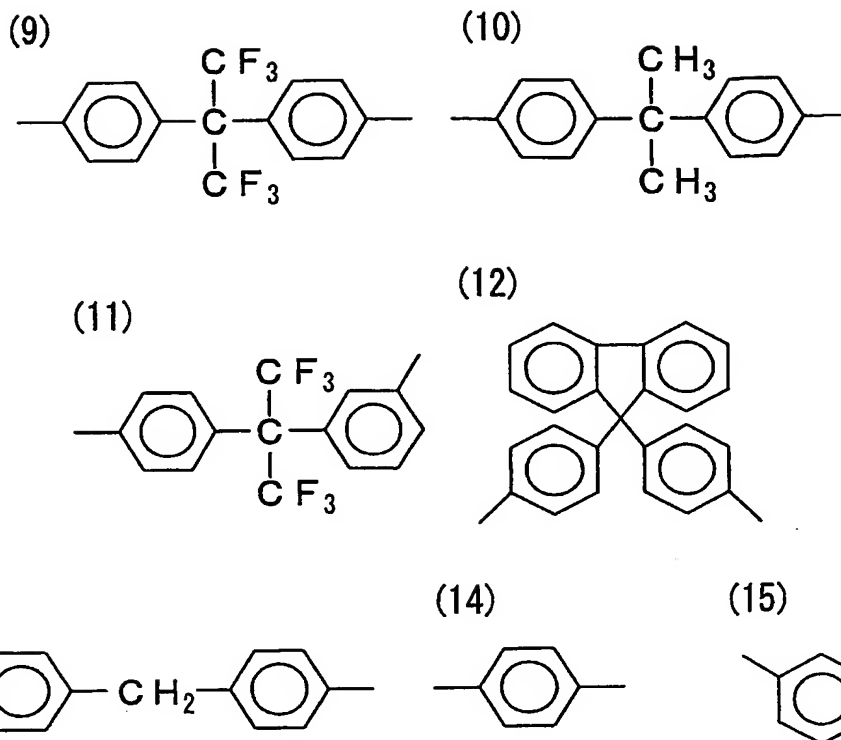
前記式(8)中、X' は置換基を表し、例えば、前記式(7)におけるXと同様である。前記式(8)において、X' が複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。q' は、前記X' の置換数を表し、0 から 4 までの整数であって、q' = 0 が好ましい。また、p は、0 または 1 の整数である。

【0057】

前記式(8)中、R²は、2 価の芳香族基を表す。この 2 価の芳香族基としては、例えば、o-、m-もしくは p-フェニレン基、または、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、o-、m-もしくは p-テルフェニル、フェナントレン、ジベンゾフラン、ビフェニルエーテル、もしくは、ビフェニルスルホンから誘導される 2 価の基等があげられる。これらの 2 価の芳香族基において、芳香族に直接結合している水素が、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基で置換されてもよい。これらの中でも、前記 R²としては、下記式(9) ~ (15) からなる群から選択される芳香族基が好ましい。

【0058】

【化9】

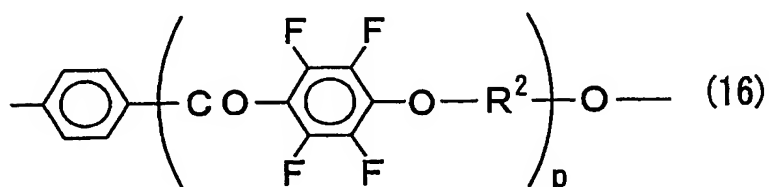


【0059】

前記式(7)中、前記 R^1 としては、下記式(16)で表される基が好ましく、下記式(16)において、 R^2 および p は前記式(8)と同義である。

【0060】

【化10】



【0061】

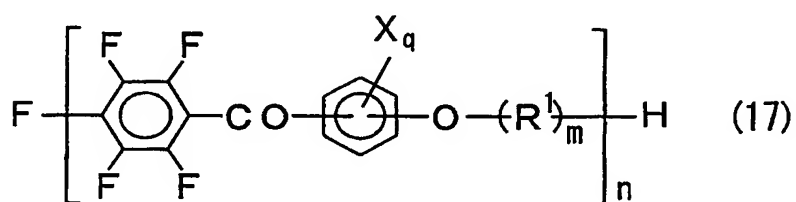
さらに、前記式(7)中、 n は重合度を表し、例えば、2～5000の範囲であり、好ましくは、5～500の範囲である。また、その重合は、同じ構造の繰り返し単位からなるものであってもよく、異なる構造の繰り返し単位からなるものであってもよい。後者の場合には、繰り返し単位の重合形態は、ブロック重合であっててもよいし、ランダム重合でもよい。

【0062】

さらに、前記式(7)で示されるポリアリールエーテルケトンの末端は、p-テトラフルオロベンゾイレン基側がフッ素であり、オキシアルキレン基側が水素原子であることが好ましく、このようなポリアリールエーテルケトンは、下記一般式(17)で表すことができる。なお、下記式において、nは前記式(7)と同様の重合度を表す。

【0063】

【化11】

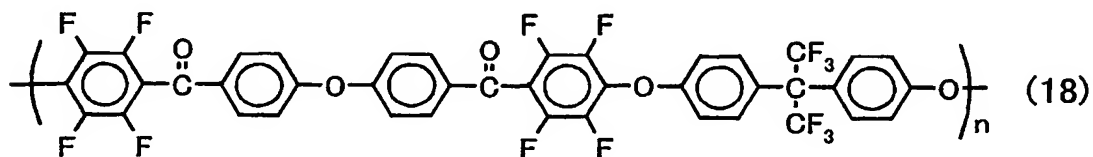


【0064】

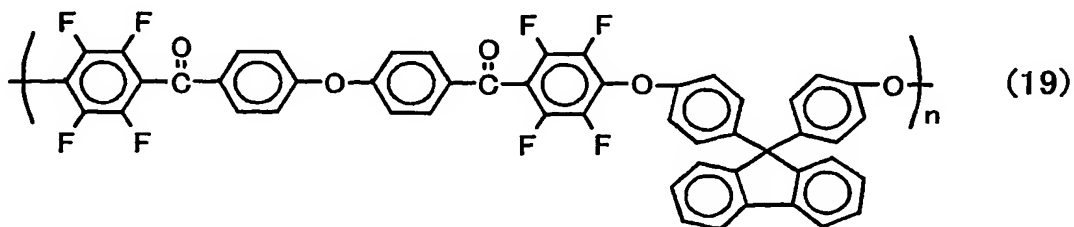
前記式(7)で示されるポリアリールエーテルケトンの具体例としては、下記式(18)～(21)で表されるもの等があげられ、下記各式において、nは、前記式(7)と同様の重合度を表す。

【0065】

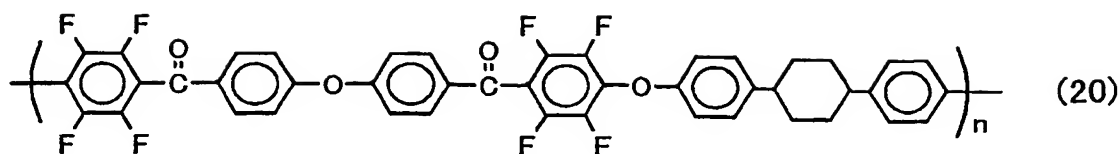
【化12】



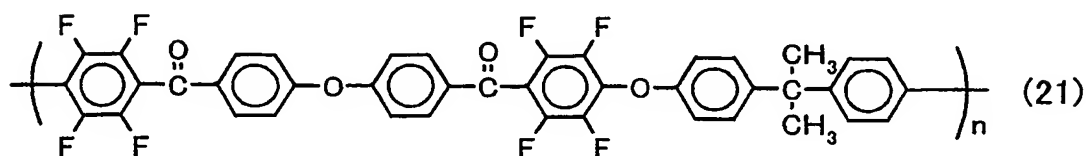
【化13】



【化14】



【化15】



【0066】

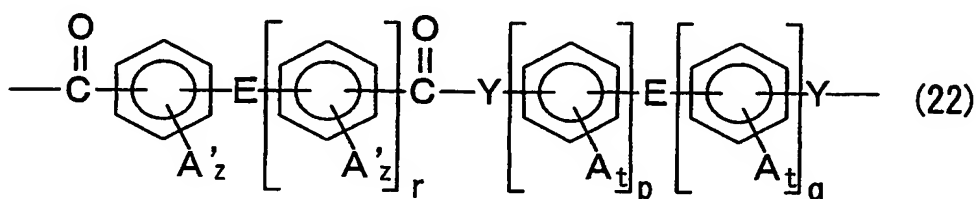
前記ポリエーテルケトンとしては、その他、特開2001-64226号公報に記載の含フッ素ポリアリールエーテルケトン等も好ましく用いることが出来る。

【0067】

また、ポリアミドまたはポリエステルとしては、例えば、特表平10-508048号公報に記載されるポリアミドやポリエステルがあげられ、それらの繰返し単位は、例えば、下記一般式(22)で表すことができる。

【0068】

【化16】



前記式(22)中、Yは、OまたはNHである。また、Eは、例えば、共有結合、C₂アルキレン基、ハロゲン化C₂アルキレン基、CH₂基、C(CX₃)₂基(ここで、Xはハロゲンまたは水素である。)、CO基、O原子、S原子、SO₂

基、 $\text{Si}(\text{R})_2$ 基、および、 $\text{N}(\text{R})$ 基からなる群から選ばれる少なくとも一種類の基であり、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。前記Eにおいて、Rは、 C_{1-3} アルキル基および C_{1-3} ハロゲン化アルキル基の少なくとも一種類であり、カルボニル官能基またはY基に対してメタ位またはパラ位にある。

【0069】

また、前記(22)中、AおよびA'は、置換基であり、tおよびzは、それぞれの置換数を表す。また、pは、0から3までの整数であり、qは、1から3までの整数であり、rは、0から3までの整数である。

【0070】

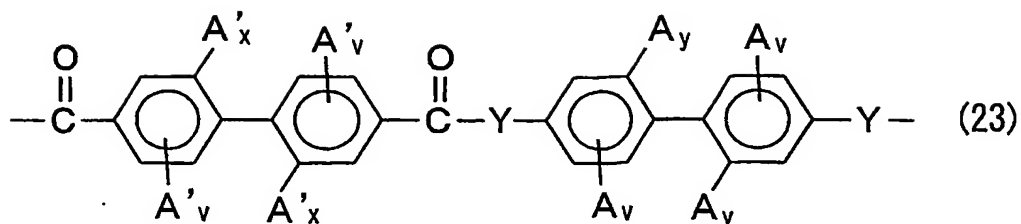
前記Aは、例えば、水素、ハロゲン、 C_{1-3} アルキル基、 C_{1-3} ハロゲン化アルキル基、OR(ここで、Rは、前記定義のものである。)で表されるアルコキシ基、アリール基、ハロゲン化等による置換アリール基、 C_{1-9} アルコキシカルボニル基、 C_{1-9} アルキルカルボニルオキシ基、 C_{1-12} アリールオキシカルボニル基、 C_{1-12} アリールカルボニルオキシ基およびその置換誘導体、 C_{1-12} アリールカルバモイル基、ならびに、 C_{1-12} アリールカルボニルアミノ基およびその置換誘導体からなる群から選択され、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記A'は、例えば、ハロゲン、 C_{1-3} アルキル基、 C_{1-3} ハロゲン化アルキル基、フェニル基および置換フェニル基からなる群から選択され、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記置換フェニル基のフェニル環上の置換基としては、例えば、ハロゲン、 C_{1-3} アルキル基、 C_{1-3} ハロゲン化アルキル基およびこれらの組み合わせがあげられる。前記tは、0から4までの整数であり、前記zは、0から3までの整数である。

【0071】

前記式(22)で表されるポリアミドまたはポリエステル繰り返し単位の中でも、下記一般式(23)で表されるものが好ましい。

【0072】

【化17】



前記式(23)中、A、A' およびYは、前記式(22)で定義したものであり、vは0から3の整数、好ましくは、0から2の整数である。xおよびyは、それぞれ0または1であるが、共に0であることはない。

【0073】

前記光学的異方性層は、薄膜化、すなわち厚みを小さくできる等の観点から液晶性化合物を含むことが好ましい。また、薄膜でかつ二軸性の光学的異方性を発現できる等の理由により、ポリイミドを含むことが好ましい。

【0074】

前記光学的異方性層の光学特性は特に限定されず、一軸性でも二軸性でも良く、位相差フィルムの使用目的に応じて最適な効果が得られるよう適宜設定することができる。例えば、垂直配向型(VA型)液晶表示装置の液晶セルにおいて良好な視野角補償を実現するためには、負の一軸性の屈折率異方性を有することが好ましい。別の一例として、前記光学的異方性層は、斜め方向からの偏光子の軸ずれを補償するために二軸性の屈折率異方性を有することが好ましい。

【0075】

また、前記光学的異方性層は透明基材の上に形成されていることが好ましい。前記透明基材の材質は、特に限定されないが、例えば高分子フィルム等が使用できる。前記高分子フィルムに用いることのできるポリマーも特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)等のスチレン系ポリマー、ビスフェノールA・炭酸共重合体等のポリカーボネート系ポリマー、ポリエ

チレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体等の直鎖または分枝状ポリオレフィン、ポリノルボルネン等のシクロ構造を含むポリオレフィン、塩化ビニル系ポリマー、ナイロン、芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、およびエポキシ系ポリマーが好ましく、これらは単独で使用しても二種類以上併用しても良い。その他、前記特開 2001-343529 号公報 (WO 01/37007) に記載のポリマーフィルム等も好ましく使用できる。

【0076】

なお、本発明の位相差フィルムはどのような方法で製造しても良いが、以下に説明する本発明の製造方法により製造することが好ましい。

【0077】

(位相差フィルムの製造方法)

次に、本発明の位相差フィルムの製造方法について説明する。

【0078】

本発明の位相差フィルムの製造方法は、

光学的異方性層上に、液晶性化合物と偏光紫外線光に反応するポリマーとを含む溶液を塗布する工程と、

前記溶液を乾燥して位相差層の前駆層を形成する工程と、

前記前駆層表面に偏光紫外線光を照射する工程とを含む。

【0079】

配向膜を用いる従来の製造方法では、配向膜形成用の液として偏光紫外線光に反応するポリマーを含む溶液を、また、位相差層形成用の液として液晶性化合物を含む溶液をそれぞれ別々に用いていた。この方法では、前記配向膜形成用の液を光学的異方性層上に塗布し、乾燥させた後、偏光紫外線光を照射して配向膜を形成させ、さらにその上に前記位相差層形成用の液を塗布し、乾燥させて位相差層を形成する。しかし、前記の通り、配向膜形成用の液が光学的異方性層にしみ

込み、配向膜としての機能を果たさなくなることがあった。

【0080】

本発明では、液晶性化合物と偏光紫外線光に反応するポリマーとの両方を含む溶液を光学的異方性層上に塗布すると、前記ポリマーのみを含み前記液晶性化合物を含まない溶液を塗布した場合と比較して液晶配向能が発揮され易いことを見出した。このため、本発明の製造方法では、前記溶液を乾燥して位相差層の前駆層を形成し、その表面に偏光紫外線光を照射することにより、配向方向が高精度に制御された位相差層を形成させることができる。

【0081】

この製造方法によれば、配向膜、配向基板、接着剤等を使用せず光学的異方性層上に位相差層を形成できるため、材料コストの低減が可能である。また、配向膜の形成工程や位相差層の転写工程が不必要なので、その分製造工程数が少なく、製造効率の向上およびさらなるコスト低減につながる。

【0082】

前記本発明の位相差フィルムの製造方法は、前記液晶性化合物を架橋させる工程をさらに含むことが好ましい。架橋方法は特に限定されず、光架橋でも熱架橋でも良いが、反応性が高く、また制御が容易であるという理由から、非偏光紫外線光による架橋方法が好ましい。前記前駆層表面に非偏光紫外線光を照射することで、前記液晶性化合物を架橋させることが可能である。

【0083】

前記位相差層を形成した後、その上にさらに同様の方法で位相差層を形成すれば、配向膜や配向基板を用いず、前記位相差層上にもう一層の位相差層を直接積層させることができる。さらに同様の方法を繰り返して位相差層を何層でも積層させることができる。

【0084】

本発明の位相差フィルムの製造方法は、より具体的には、例えば、以下のように行なうことができる。ただし、これは本発明の製造方法の一実施形態に過ぎず、本発明はこれに限定されない。

【0085】

すなわち、まず、光学的異方性層を作製する。前記延伸フィルム状の光学的異方性層を得るためには、例えば以下のようにする。まず、前記熱可塑性高分子等の高分子化合物を押し出し成形法や流延製膜等により高分子フィルムに成形する。さらに、その高分子フィルムをロール法縦延伸等により処理すると一軸性の屈折率異方性を有するフィルム状光学的異方性層が得られ、テンター横延伸や二軸延伸等により処理すると二軸性の屈折率異方性を有するフィルム状光学的異方性層が得られる。

【0086】

前記塗工膜状の光学的異方性層を得るためには、例えば以下のようにする。まず、基材を準備する。この基材としては、例えばプラスチック基材等が好ましく、また、透明基材、例えば光学的に等方な高分子フィルム等が好ましい。この高分子フィルムに使用できるポリマーは特に限定されないが、好ましいものは前記の通りである。一方、前記ポリイミド等の高分子化合物を溶媒に溶かし、溶液を調製する。溶媒は前記高分子化合物を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチルおよびカプロラクトン等のエステルや、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノン等のケトンや、トルエン等の炭化水素が使用可能であり、単独で使用しても二種類以上併用しても良い。

【0087】

そして、前記溶液を前記基材上に塗布し、加熱等により乾燥すると、厚み方向の位相差 (Rth) が発現され $n_x = n_y > n_z$ を満たす塗工膜、すなわち負の一軸性の屈折率異方性を有する光学的異方性層を得ることができる。さらに、この光学的異方性層を基材ごと延伸し、または収縮させる等の手段により平面内の分子配向を付与すると、 $n_x > n_y > n_z$ (または $n_y > n_x > n_z$) の特性を有する塗工膜、すなわち二軸性の屈折率異方性を有する光学的異方性層を得ることができる。ここで、塗工方法は特に限定されず、スピンコート法、ロールコート法、フローコート法、プリント法、ディップコート法、流延製膜法、バーコー

ト法、グラビア印刷法等を適宜用いて行なうことができる。

【0088】

なお、本発明では、 n_x 、 n_y および n_z は、各種フィルム、光学的異方性層、位相差層等におけるX軸、Y軸およびZ軸方向の屈折率を示す。ただし、前記X軸およびY軸のどちらかは、前記フィルムや層の面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、他方は、その軸に垂直な前記面内の軸方向である。そして、Z軸は、前記X軸およびY軸に垂直な厚み方向を示す。

【0089】

次に、前記光学的異方性層の上に位相差層を形成する。すなわち、まず、液晶性化合物と偏光紫外線光に反応するポリマーとを含む溶液を調製する。前記液晶性化合物と前記ポリマーとの混合比は特に限定されず、それら物質の種類によっても異なるが、例えば質量比で9:1~1:1、好ましくは5:1~3:1である。

【0090】

ここで使用可能な液晶性化合物は塗工可能なものであれば特に限定されないが、例えば前記各液晶性化合物やそれらの重合物等である。

【0091】

また、前記ポリマーは、偏光紫外線光に反応する官能基を分子鎖中に含んでいれば特に限定されず、目的に添ったポリマーを適宜使用することができる。前記官能基としては、例えば、偏光紫外線光に対して二量化反応を示すシンナモイル基、クマリン基、カルコン基、および光異性化反応を示すアゾ基等がある。

【0092】

そして、この溶液を前記光学的異方性層上に塗布し、乾燥させて位相差層の前駆層を形成する。さらに、偏光紫外線光を照射して前記ポリマーを反応させ、同時に前記液晶性化合物を配向させる。

【0093】

ここで、前記液晶性化合物の配向方向は、照射される偏光紫外線光の入射角度を変えることで任意に制御可能である。例えば、ベンド配向されたOCBタイプの液晶セル用の視野角補償では、前記光学的異方性層の正の異方性光軸と直交す

るように液晶が配列され、さらに位相差層の厚み方向に液晶が傾斜している配向形態とする必要がある。その場合、前記偏光紫外線光の偏光面を前記光学的異方性層の正の異方性光軸に対し直交させるかまたは平行にし、さらに入射角度を位相差層平面に対し傾斜させる。なお、この場合、前記光学的異方性層は、例えば、正の一軸性の A - P l a t e 位相差特性を示す光学的異方性層や、A - P l a t e 成分と負の C - P l a t e 成分の特性を同時に併せ持つ二軸性の光学的異方性層が可能である。

【0094】

さらに、必要に応じ、前記液晶性化合物を加熱や光照射等の処理により架橋させて位相差層を形成させる。

【0095】

なお、位相差層が液晶性化合物の重合物を含む場合は、溶液調製時から重合物を使用しても良いし、モノマーの溶液を調製し、加熱や光照射等の処理により架橋させる際に同時に重合させても良い。

【0096】

以上のようにして本発明の位相差フィルムを製造することができるが、本発明はこれに限定されない。例えば、液晶性化合物を含む光学的異方性層を得ようとする場合は、前記位相差層の形成と同様の方法で前記光学的異方性層を形成させることができる。

【0097】

(光学素子および画像表示装置)

次に、本発明の位相差フィルムを用いた光学素子および画像表示装置について説明する。

【0098】

本発明の光学素子は、本発明の位相差フィルムと偏光子とを含む光学素子である。それ以外の構成要素は特に限定されないが、前記偏光子の保護や前記光学素子の変形抑制のため、透明保護フィルムをさらに含み、前記透明保護フィルムが、前記位相差フィルムと前記偏光子との間に挟まれていることが好ましい。例えば、偏光子に透明保護フィルムが積層された偏光板にさらに本発明の位相差フィ

ルムを積層させて本発明の光学素子とすることができる。また、本発明の光学素子は、これら偏光子や透明保護フィルム以外の任意の構成要素を適宜含んでいても良い。以下、本発明の光学素子の各構成要素についてさらに具体的に説明する。

【0099】

前記偏光子としては、特に限定されないが、延伸したポリマーフィルムが良好な光学特性が得やすいため好ましい。例えば、従来公知の方法により、各種フィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて染色し、架橋、延伸、乾燥することによって調製したもの等が使用できる。この中でも、自然光を入射させると直線偏光を透過するフィルムが好ましく、光透過率や偏光度に優れるものが好ましい。前記二色性物質を吸着させる各種フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）系フィルム、部分ホルマール化PVA系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム、セルロース系フィルム等の親水性高分子フィルム等があげられ、これらの他にも、例えば、PVAの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等のポリエーテル系フィルム等も使用できる。これらの中でも、ポリビニルアルコール系偏光フィルムが良好な光学特性が得やすいため好ましい。また、前記偏光子の厚みは、例えば、1～80 μm の範囲であるが、これには限定されない。

【0100】

前記透明保護フィルムとしては、特に限定されず、従来公知の透明フィルムを使用できるが、例えば、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性などに優れるものが好ましい。このような透明保護フィルムの材質の具体例としては、トリアセチルセルロース（TAC）等のセルロース系樹脂や、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリエーテルスルホン系、ポリスルホン系、ポリスチレン系、ポリノルボルネン系、ポリオレフィン系、アクリル系、アセテート系等の透明樹脂等があげられる。また、アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコン系等の熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂等もあげられる。この中でも、偏光特性や耐久性の点から、表面をアルカリ等でケン化処理したTACフィルムが好ましい。その他、前

記特開 2001-343529 号公報 (WO 01/37007) に記載のポリマーフィルム等も好ましく使用できる。

【0101】

また、前記透明保護フィルムは、例えば、色付きが無いことが好ましい。具体的には、フィルム厚み方向の位相差値 (R t h) が、 $-90\text{ nm} \sim +75\text{ nm}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $-80\text{ nm} \sim +60\text{ nm}$ であり、特に好ましくは $-70\text{ nm} \sim +45\text{ nm}$ の範囲である。前記位相差値が $-90\text{ nm} \sim +75\text{ nm}$ の範囲であれば、十分に保護フィルムに起因する着色 (光学的な着色) を解消できる。ただし、この場合の R t h は下記式 (V) で表されるものとする。なお、下記式において、 n_x 、 n_y および n_z の定義は前記の通りであり、 d は、前記透明保護フィルムの膜厚を示す。

$$R t h = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d \quad (V)$$

【0102】

前記透明保護フィルムの厚みは、特に限定されず、例えば、位相差や保護強度等に応じて適宜決定できるが、通常、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

【0103】

前記透明保護フィルムは、例えば、偏光子に前記各種透明樹脂を塗布する方法、前記偏光子に前記透明樹脂製フィルムを積層する方法等の従来公知の方法によって適宜形成でき、また市販品を使用することもできる。また、本発明の位相差フィルムが透明基材を含む場合、前記透明基材が前記透明保護フィルムを兼ねていても良い。

【0104】

また、前記透明保護フィルムは、さらに、例えば、ハードコート処理、反射防止処理、スティッキングの防止や拡散、アンチグレア等を目的とした処理等が施されたものでもよい。前記ハードコート処理とは、表面の傷付き防止等を目的とし、例えば、前記透明保護フィルムの表面に、硬化型樹脂から構成される、硬度

や滑り性に優れた硬化被膜を形成する処理である。前記硬化型樹脂としては、例えば、シリコン系、ウレタン系、アクリル系、エポキシ系等の紫外線硬化型樹脂等が使用でき、前記処理は、従来公知の方法によって行なうことができる。スティッキングの防止は、隣接する層との密着防止を目的とする。前記反射防止処理とは、偏光板表面での外光の反射防止等を目的とし、従来公知の反射防止層等の形成により行なうことができる。

【0105】

前記アンチグレア処理とは、外光が反射することによる透過光の視認妨害を防止すること等を目的とし、例えば、従来公知の方法によって、前記透明保護フィルムの表面に、微細な凹凸構造を形成することによって行なうことができる。このような凹凸構造の形成方法としては、例えば、サンドブラスト法やエンボス加工等による粗面化方式や、前述のような透明樹脂に透明微粒子を配合して前記透明保護フィルムを形成する方式等があげられる。

【0106】

前記透明微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、酸化アンチモン等があげられ、この他にも導電性を有する無機系微粒子や、架橋または未架橋のポリマー粒状物等から構成される有機系微粒子等を使用することもできる。前記透明微粒子の平均粒径は、特に限定されないが、例えば、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である。また、前記透明微粒子の配合割合は、特に限定されないが、一般に、前述のような透明樹脂100質量部あたり2～70質量部の範囲が好ましく、より好ましくは5～50質量部の範囲である。

【0107】

前記透明微粒子を配合したアンチグレア層は、例えば、透明保護フィルムそのものとして使用することもでき、また、透明保護フィルム表面に塗工層等として形成されてもよい。さらに、前記アンチグレア層は、透過光を拡散して視角を拡大するための拡散層（視覚補償機能等）を兼ねるものであってもよい。

【0108】

なお、前記反射防止層、スティッキング防止層、拡散層、アンチグレア層等は

、前記透明保護フィルムとは別個に、例えば、これらの層を設けたシート等から構成される光学層として、偏光板に積層してもよい。

【0109】

また、前記偏光板は、さらにその他の光学層、例えば反射板、半透過反射板、輝度向上フィルム等、液晶表示装置等の形成に使用される従来公知の各種光学層を含んでいても良い。これらの光学層は、一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよく、また、一層でもよいし、二層以上を積層してもよい。以下に、このような一体型偏光板について説明する。

【0110】

まず、反射型偏光板または半透過反射型偏光板の一例について説明する。前記反射型偏光板は、前記偏光子および透明保護フィルムにさらに反射板が、前記半透過反射型偏光板は、前記偏光子および透明保護フィルムにさらに半透過反射板が、それぞれ積層されている。

【0111】

前記反射型偏光板は、例えば、液晶セルの裏側に配置され、視認側（表示側）からの入射光を反射させて表示するタイプの液晶表示装置（反射型液晶表示装置）等に使用できる。このような反射型偏光板は、例えば、バックライト等の光源の内蔵を省略できるため、液晶表示装置の薄型化を可能にする等の利点を有する。

【0112】

前記反射型偏光板は、例えば、前記弾性率を示す偏光板の片面に、金属等から構成される反射板を形成する方法等、従来公知の方法によって作製できる。具体的には、例えば、前記偏光板における透明保護フィルムの片面（露出面）を、必要に応じてマット処理し、前記面に、アルミニウム等の反射性金属からなる金属箔や蒸着膜を反射板として形成した反射型偏光板等があげられる。

【0113】

また、前述のように各種透明樹脂に微粒子を含有させて表面を微細凹凸構造とした透明保護フィルムの上に、その微細凹凸構造を反映させた反射板を形成した、反射型偏光板等もあげられる。その表面が微細凹凸構造である反射板は、例え

ば、入射光を乱反射により拡散させ、指向性やギラギラした見栄えを防止し、明暗のムラを抑制できるという利点を有する。このような反射板は、例えば、前記透明保護フィルムの凹凸表面に、真空蒸着方式、イオンプレーティング方式、スパッタリング方式等の蒸着方式やメッキ方式等、従来公知の方法により、直接、前記金属箔や金属蒸着膜として形成することができる。

【0114】

また、前述のように偏光板の透明保護フィルムに前記反射板を直接形成する方式に代えて、反射板として、前記透明保護フィルムのような適当なフィルムに反射層を設けた反射シート等を使用してもよい。前記反射板における前記反射層は、通常、金属から構成されるため、例えば、酸化による反射率の低下防止、ひいては初期反射率の長期持続や、透明保護フィルムの別途形成を回避する点等から、その使用形態は、前記反射層の反射面が前記フィルムや偏光板等で被覆された状態であることが好ましい。

【0115】

一方、前記半透過型偏光板は、前記反射型偏光板において、反射板に代えて、半透過型の反射板を有するものである。前記半透過型反射板としては、例えば、反射層で光を反射し、かつ、光を透過するハーフミラー等があげられる。

【0116】

前記半透過型偏光板は、例えば、液晶セルの裏側に設けられ、液晶表示装置等を比較的明るい雰囲気中使用する場合には視認側（表示側）からの入射光を反射して画像を表示し、比較的暗い雰囲気においては半透過型偏光板のバックサイドに内蔵されているバックライト等の内蔵光源を使用して画像を表示するタイプの液晶表示装置等に使用できる。すなわち、前記半透過型偏光板は、明るい雰囲気下では、バックライト等の光源使用のエネルギーを節約でき、一方、比較的暗い雰囲気下においても、前記内蔵光源を用いて使用できるタイプの液晶表示装置等の形成に有用である。

【0117】

次に、前記偏光子および透明保護フィルムにさらに輝度向上フィルムが積層された偏光板の一例を説明する。

【0118】

前記輝度向上フィルムとしては、特に限定されず、例えば、誘電体の多層薄膜や、屈折率異方性が相違する薄膜フィルムの多層積層体のような、所定偏光軸の直線偏光を透過して、他の光は反射する特性を示すもの等が使用できる。このような輝度向上フィルムとしては、例えば、3M社製の商品名「D-B E F」等があげられる。また、コレステリック液晶層、特にコレステリック液晶ポリマーの配向フィルムや、その配向液晶層をフィルム基材上に支持したもの等が使用できる。これらは、左右一方の円偏光を反射して、他の光は透過する特性を示すものであり、例えば、日東電工社製の商品名「P C F 3 5 0」、M e r c k 社製の商品名「T r a n s m a x」等があげられる。

【0119】

本発明の光学素子の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法によって製造することができるが、例えば、各構成要素同士（位相差フィルム、偏光子、透明保護フィルム等）を粘着剤や接着剤等の層を介して積層させる方法によって製造できる。前記粘着剤や接着剤等の種類は特に限定されず、前記各構成要素の材質等によって適宜決定できるが、例えば、アクリル系、ビニルアルコール系、シリコン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系等のポリマー製接着剤や、ゴム系接着剤等があげられる。なお、本発明では「接着剤」と「粘着剤」とに明確な区別はないが、接着剤の中で被接着物同士の剥離や再接着が比較的容易であるものを「粘着剤」と呼ぶ。前述のような粘着剤や接着剤等は、例えば、湿度や熱の影響によっても剥がれ難く、光透過率や偏光度にも優れる。具体的には、前記偏光子がPVA系フィルムの場合、例えば、接着処理の安定性等の点から、PVA系接着剤が好ましい。これらの接着剤や粘着剤は、例えば、そのまま偏光子や透明保護フィルムの表面に塗布してもよいし、前記接着剤や粘着剤から構成されたテープやシートのような層を前記表面に配置してもよい。また、例えば、水溶液として調製した場合、必要に応じて、他の添加剤や、酸等の触媒を配合してもよい。なお、前記接着剤を塗布する場合は、例えば、前記接着剤水溶液に、さらに、他の添加剤や、酸等の触媒を配合してもよい。このような接着層の厚みは、特に限定されないが、例えば、1nm～500nmであり、好ましく

は10nm～300nmであり、より好ましくは20nm～100nmである。

【0120】

以上のような本発明の光学素子を形成する偏光子、透明保護フィルム、光学層、粘着剤層等の各層は、例えば、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤で適宜処理することによって、紫外線吸収能を持たせたものでもよい。

【0121】

本発明の光学素子の形態の具体例としては、例えば、偏光子のどちらか片面に本発明の位相差フィルムが接着された形態がある。このような光学素子の製造方法は特に限定されないが、例えば、前記本発明の製造方法により製造された位相差フィルムと偏光子とを準備し、前記位相差フィルムおよび前記偏光子の少なくとも一方に接着剤を塗布する工程と、前記接着剤を乾燥する工程と、前記位相差フィルムと前記偏光子とを、前記接着剤塗布面を介して貼り合わせる工程とを含む製造方法により製造することができる。前記接着剤を乾燥する工程は、接着剤の種類等により、前記位相差フィルムと前記偏光子とを貼り合わせる前に行なっても良いし、貼り合せた後に行なっても良い。または、接着剤を塗布した後貼り合わせる代わりに、接着剤またはその溶液を滴下しながら貼り合せ、その後乾燥させて製造しても良い。

【0122】

また、本発明の光学素子の形態の別の一例として、偏光子の片面または両面、好ましくは両面に透明保護フィルムが接着された偏光板が、接着層を介して本発明の位相差フィルムと貼り合わされた形態がある。このような光学素子の製造方法は特に限定されないが、例えば、前記本発明の製造方法により製造された位相差フィルムと、透明保護フィルムが接着された偏光子とを準備し、前記位相差フィルムおよび前記透明保護フィルムの少なくとも一方に接着剤を塗布する工程と、前記接着剤を乾燥する工程と、前記位相差フィルムと前記透明保護フィルムとを、前記接着剤塗布面を介して貼り合わせる工程とを含む製造方法により製造することが出来る。前記接着剤を乾燥する工程は、接着剤の種類等により、前記位

相差フィルムと前記透明保護フィルムとを貼り合わせる前に行なっても良いし、貼り合せた後に行なっても良い。

【0123】

本発明の光学素子は、例えば、液晶表示装置等の製造過程において、液晶セル表面等に各構成要素を順次別個に積層する方式によっても製造できる。しかし、あらかじめ前記各構成要素を積層し、本発明の光学素子とした後に液晶表示装置等の製造に供する方が、例えば、品質の安定性や組立作業性等に優れ、液晶表示装置等の製造効率を向上できるという利点があるため好ましい。

【0124】

本発明の光学素子は、例えば、液晶セル等の他の部材への積層が容易になることから、その外側の片面または両面に、前記のような粘着剤層や接着剤層をさらに有していることが好ましい。前記粘着剤層等は、例えば、単層体でもよいし、積層体でもよい。前記積層体としては、例えば、異なる組成や異なる種類の単層を組合せた積層体を使用することもできる。また、前記光学素子の両面に配置する場合は、例えば、それぞれ同じ粘着剤層でもよいし、異なる組成や異なる種類の粘着剤層であってもよい。このように前記光学素子に設けた粘着剤層等の表面が露出する場合は、前記粘着層等を実用に供するまでの間、汚染防止等を目的として、セパレータによって前記表面をカバーすることが好ましい。このセパレータは、適当なフィルムに、必要に応じて、シリコン系、長鎖アルキル系、フッ素系、硫化モリブデン等の剥離剤による剥離コート进行ける方法等によって形成できる。前記フィルムの材質は特に限定されないが、例えば、前記透明保護フィルムと同様のものを使用することができる。

【0125】

本発明の光学素子の使用方法是特に限定されないが、例えば、液晶セル表面に配置する等、各種画像表示装置への使用に適している。

【0126】

次に、本発明の画像表示装置について説明する。本発明の画像表示装置は、本発明の位相差フィルムまたは前記本発明の光学素子を含む画像表示装置である。これ以外には、本発明の画像表示装置は特に限定されず、その製造方法、構造、

使用方法等は任意であり、従来公知の形態を適宜適用することができる。

【0127】

本発明の画像表示装置の種類は特に限定されないが、例えば液晶表示装置が好ましい。例えば、本発明の位相差フィルムや光学素子を液晶セルの片側または両側に配置して液晶パネルとし、反射型や半透過型、あるいは透過・反射両用型等の液晶表示装置に用いることができる。前記液晶表示装置を形成する前記液晶セルの種類は、任意で選択でき、例えば、薄膜トランジスタ型に代表されるアクティブマトリクス駆動型のもの、ツイストネマチック型やスーパーツイストネマチック型に代表される単純マトリクス駆動型のもの等、種々のタイプの液晶セルが使用できる。

【0128】

前記液晶セルは、通常、対向する液晶セル基板の間隙に液晶が注入された構造であって、前記液晶セル基板としては、特に限定されず、例えば、ガラス基板やプラスチック基板が使用できる。なお、前記プラスチック基板の材質としては、特に限定されず、従来公知の材料があげられる。

【0129】

また、本発明の光学素子は液晶セルの片面に設けても両面に設けても良く、液晶セルの両面に前記光学素子等の部材を設ける場合、それらは同じ種類のものでもよいし、異なってもよい。さらに、液晶表示装置の製造に際しては、例えば、プリズムアレイシートやレンズアレイシート、光拡散板やバックライト等の適当な部品を、適当な位置に1層または2層以上配置することができる。

【0130】

本発明の液晶表示装置における液晶パネルの構造は特に限定されないが、例えば、液晶セル、本発明の位相差フィルム、偏光子および透明保護フィルムを含み、前記液晶セルの一方の面に前記位相差フィルム、前記偏光子および前記透明保護フィルムがこの順序で積層されていることが好ましい。また、前記本発明の位相差フィルムにおいて複屈折層（光学的異方性層および位相差層）が透明基材上に形成されている場合、その配置は特に限定されないが、例えば、前記複屈折層側が前記液晶セルに面しており、前記透明基材側が前記偏光子に面している配置

があげられる。

【0131】

本発明の液晶表示装置がさらに光源を含む場合、その光源は特に限定されないが、例えば、光のエネルギーが有効に使用できることから、例えば、偏光を出射する平面光源であることが好ましい。

【0132】

さらに、本発明の画像表示装置は、前述のような液晶表示装置には限定されず、例えば、有機エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイ、プラズマディスプレイ（PD）、FED（電界放出ディスプレイ：Field Emission Display）等の自発光型表示装置であっても良い。自発光型フラットディスプレイに使用する場合は、例えば、本発明の位相差フィルムの光学的異方性層の面内位相差値を $\lambda/4$ にすることで、円偏光を得ることができるため、反射防止フィルターとして利用できる。

【0133】

以下に、本発明のエレクトロルミネッセンス（EL）表示装置について説明する。本発明のEL表示装置は、本発明の位相差フィルムまたは光学素子を有する表示装置であり、このEL表示装置は、有機EL表示装置および無機EL表示装置のいずれでもよい。

【0134】

近年、EL表示装置においても、黒状態における電極からの反射防止として、例えば、偏光子や偏光板等の光学フィルムを $\lambda/4$ 板とともに使用することが提案されている。本発明の位相差フィルムや光学素子は、特に、EL層から直線偏光、円偏光もしくは楕円偏光のいずれかの偏光が発光されている場合、または、正面方向に自然光を発光していても斜め方向の出射光が部分偏光している場合等に非常に有用である。

【0135】

まず、一般的な有機EL表示装置について説明する。前記有機EL表示装置は、一般に、透明基板上に、透明電極（陽極）、有機発光層および金属電極（陰極）がこの順序で積層された発光体（有機EL発光体）を含む。前記有機発光層は

、種々の有機薄膜の積層体であり、例えば、トリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層とアントラセン等の蛍光性有機固体からなる発光層との積層体や、このような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層との積層体や、また、前記正孔注入層と発光層と電子注入層との積層体等、種々の組み合わせがあげられる。

【0136】

このような有機EL表示装置の発光原理は以下の通りである。すなわち、前記陽極と陰極とに電圧を印加することによって、前記有機発光層に正孔と電子とが注入され、前記正孔と電子とが再結合することによってエネルギーが生じる。そして、そのエネルギーによって蛍光物質が励起され、前記蛍光物質が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。前記正孔と電子との再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、電流と発光強度とは、印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

【0137】

前記有機EL表示装置においては、前記有機発光層での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明であることが必要なため、通常、酸化インジウムスズ（ITO）等の透明導電体で形成された透明電極が陽極として使用される。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に、仕事関数の小さな物質を用いることが重要であり、通常、Mg-Ag、Al-Li等の金属電極が使用される。

【0138】

このような構成の有機EL表示装置において、前記有機発光層は、例えば、厚み10nm程度の極めて薄い膜で形成されることが好ましい。これは、前記有機発光層においても、透明電極と同様に、光をほぼ完全に透過させるためである。その結果、非発光時に、前記透明基板の表面から入射して、前記透明電極と有機発光層とを透過して前記金属電極で反射した光が、再び前記透明基板の表面側へ出る。このため、外部から視認した際に、有機EL表示装置の表示面が鏡面のように見えるのである。

【0139】

本発明の有機EL表示装置は、例えば、前記透明電極の表面に本発明の位相差フィルムまたは光学素子が配置されることが好ましい。この構成を有することにより、外界の反射を抑え、視認性向上が可能である等の効果を示す有機EL表示装置となる。例えば、前記位相差フィルムおよび偏光板を含む本発明の光学素子は、外部から入射して前記金属電極で反射してきた光を偏光する作用を有するため、その偏光作用によって前記金属電極の鏡面を外部から視認させない等の効果がある。特に、本発明の位相差フィルムが $1/4$ 波長板であり、かつ、前記偏光板と前記位相差フィルムとの偏光方向のなす角を $\pi/4$ に調整すれば、前記金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。すなわち、この有機EL表示装置に入射する外部光は、前記偏光板によって直線偏光成分のみが透過する。この直線偏光は、前記位相差フィルムによって、一般に楕円偏光となるが、特に前記位相差フィルムが $1/4$ 波長板であり、しかも前記角が $\pi/4$ の場合には、円偏光となる。

【0140】

この円偏光は、例えば、透明基板、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して、再び、有機薄膜、透明電極、透明基板を透過して、前記位相差フィルムで再び直線偏光となる。そして、この直線偏光は、前記偏光板の偏光方向と直交しているため、前記偏光板を透過できず、その結果、前述のように、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができるのである。

【0141】

【実施例】

次に、本発明の実施例について説明する。以下の実施例では、まず、負の一軸性C-Plate特性を示す光学的異方性層または正のA-Plate成分とC-Plate成分とを併せ持つ二軸性光学的異方性層を作製し、さらにその上に傾斜配向させた位相差層を形成させ、位相差フィルムを製造した。

【0142】

(実施例1)

図1に、本実施例で製造した位相差フィルムの断面図を示す。図示の通り、この位相差フィルム1は、透明基材10、光学的異方性層11および位相差層13

がこの順番で積層されており、透明基材 10 と光学的異方性層 11 とで基材付異方性層 12 を形成している。

【0143】

この位相差フィルム 1 は、以下の手順により製造した。すなわち、まず、厚さ約 $80\text{ }\mu\text{m}$ のトリアセチルセルロース (TAC) 基材を準備し、これを透明基材 10 とした。

【0144】

次に、基材付光学的異方性層 12 を作製した。すなわち、まず、ポリイミドの 15 重量% 溶液を準備した。ポリイミドは、2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (6FDA) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル (PFMB) との共重合体を使用し、溶媒はメチルイソブチルケトン (MIBK) を使用した。そして、このポリイミド溶液を透明基材 10 上に塗布して 130°C で 1 分間加熱乾燥し、負の一軸性 C - p l a t e 位相差特性を示す厚さ約 $6\text{ }\mu\text{m}$ の光学的異方性層 11 を形成して基材付光学的異方性層 12 とした。

【0145】

一方、位相差層 13 の原料となる塗工液を調製した。すなわち、偏光紫外線光に反応するポリマー (光重合性ポリマー) のシクロペンタノン溶液 (バンティコ社製、商品名 LPP/F301CP) 3.75 g と、紫外線重合性ネマチック液晶性化合物のシクロペンタノン溶液 (バンティコ社製、商品名 LCP/CB483CP) 5 g とを混合し、さらに光開始剤 (チバスペシャリティープロダクツ社製、商品名 Irgacure 907) 0.01 g を加え、10 分間攪拌し、塗工液とした。

【0146】

次に、光学的異方性層 11 の表面上に前記塗工液を 1500 rpm の回転速度でスピンコートした。これを 130°C の雰囲気下で 20 分間加熱乾燥し、位相差層の前駆体層を形成して、透明基材 10、光学的異方性層 11 および前記前駆体層がこの順番で積層された積層体を得た。その積層体を、前記前駆体層が上となるようにして 70°C のホットプレート上にセットし、照度 $6\text{ mW}/\text{cm}^2$ の偏光

紫外線光を3分間照射し、前記光重合性ポリマーを配向させた。図2に、この偏光紫外線光照射時の側面図を模式的に示す。図示の通り、前記積層体21をホットプレート22上に設置し、真上から偏光紫外線光23を照射した。このとき、ホットプレート22を傾斜させ、積層体21表面に対する偏光紫外線光23の入射角度 α が 60° となるようにした。なお、入射角度 α は、積層体21に垂直な面と偏光紫外線光23の入射方向とがなす角であり、例えば積層体21が水平な場合 $\alpha = 0^\circ$ となる。そして、偏光紫外線光23照射後、積層体21を室温雰囲気下で3分間放置し、その後非偏光紫外線光を照射して前記液晶性化合物を光架橋させ、前記前駆体層を位相差層13に変換させて位相差フィルム1を得た。

【0147】

なお、本実施例において製造した位相差フィルム1を偏光顕微鏡で観察した。具体的には、偏光顕微鏡に設置されている上側偏光板と下側偏光板とが直交した状態において観察した。その結果、位相差フィルムの製造段階で照射された偏光紫外線光23の偏光方向が偏光顕微鏡の上下偏光板のどちらかの偏光軸と平行になったときに、光の透過量が最も少なかった。この結果から、前記位相差フィルム1の光軸のフィルム平面へ投影された軸方向は、偏光紫外線光23の偏光方向と一致することが確認された。

【0148】

(実施例2)

図3に、本実施例で製造した位相差フィルムの斜視図を示す。図示の通り、この位相差フィルム2は、透明基材10Aおよび光学的異方性層11Aからなる基材付光学的異方性層12Aと、位相差層13Aとから構成されている。図中、矢印Iは基材付光学的異方性層12Aの延伸軸方向、矢印IIは位相差層13Aに照射した偏光紫外線光の偏光軸方向であり、両者は直交している。

【0149】

この位相差フィルム2は、以下のようにして製造した。すなわち、まず、実施例1と同様にして基材付光学的異方性層を作製し、これを自由端一軸延伸により 150°C で10%延伸して、正のA-Plate成分およびC-Plate成分を併せ持つ基材付光学的異方性層12Aとした。そして、偏光紫外線光照射の偏

光方向が基材付光学的異方性層 12A の延伸軸と直角となるように照射したこと以外は前記実施例 1 と同様の操作により、傾斜配向させた位相差層 13A を形成して位相差フィルム 2 を得た。

【0150】

(比較例 1)

図 4 に、本比較例で製造した位相差フィルムの断面図を示す。図示の通り、この位相差フィルム 3 は、透明基材 10、光学的異方性層 11、配向膜 14 および位相差層 15 がこの順番で積層されており、透明基材 10 と光学的異方性層 11 とで基材付異方性層 12 を形成している。

【0151】

この位相差フィルム 3 は、以下の手順により製造した。すなわち、まず、基材付光学的異方性層 12 を、実施例 1 と同様にして作製した。次に、光学的異方性層 11 の表面に、偏光紫外線光に反応するポリマーの 2% シクロペンタノン溶液（バンティコ社製、商品名 LPP/F301CP）を回転数 3000 rpm でスピコートし、130℃で10分間加熱乾燥させた。そして、この積層体の塗工面を上にして、入射角度 $\alpha = 30^\circ$ 、照射時間 1 秒間である以外は実施例 1 および図 2 で説明した方法と同様にして偏光紫外線光（照度 6 mW/cm²）を照射し、液晶傾斜配向用の光配向膜 14 を形成した。

【0152】

一方、位相差層 15 の原料となる塗工液を調製した。すなわち、紫外線重合性ネマチック液晶性化合物のシクロペンタノン溶液（バンティコ社製 LCP/CB483CP）5 g に光開始剤（チバスペシャリティープロダクツ社製 Irgacure 907）を 0.01 g 加え 10 分間攪拌して塗工液を得た。

【0153】

次に、配向膜 14 上に前記塗工液を回転数 1500 rpm でスピコートし、110℃で3分間加熱乾燥させた。これを室温雰囲気下で3分間放置した後、前記前駆体層に非偏光の紫外線光を照射して前記液晶性化合物を光架橋させ、位相差層 15 を形成して位相差フィルム 3 を得た。

【0154】

(比較例 2)

図 5 に、本比較例で製造した位相差フィルムの斜視図を示す。図示の通り、この位相差フィルム 4 は、透明基材 10 A および光学的異方性層 11 A からなる基材付光学的異方性層 12 A と、配向膜 14 と、位相差層 15 A とから構成されている。図中、矢印 I は基材付光学的異方性層 12 A の延伸軸方向、矢印 II は位相差層 15 A に照射した偏光紫外線光の偏光軸方向であり、両者は直交している。

【0155】

この位相差フィルム 4 は、以下のようにして製造した。すなわち、まず、基材付光学的異方性層 12 A を、実施例 2 と同様にして作製し、次に、光学的異方性層 11 A の上に、配向膜 14 を、偏光紫外線光の偏光方向が光学的異方性層 12 A の延伸軸と直角になるように照射したこと以外は比較例 1 と同様にして形成した。さらに、比較例 1 と同様にして位相差層 15 A を形成させ、位相差フィルム 4 を得た。

【0156】

(偏光解析)

実施例 1～2 および比較例 1～2 において製造した位相差フィルムの各位相差層および光学的異方性層について、エリプソメータ（日本分光株式会社製、商品名 M220 型自動波長走査型エリプソメータ）を用いて偏光解析を行なった。

【0157】

偏光解析を行なうに先立ち、まず、実施例 1～2 および比較例 1～2 における位相差層 13、13 A、15 および 15 A と、光学的異方性層 11 および 11 A とを、それぞれ別々にガラス基板上に転写することにより位相差フィルム等から単離し、測定用（偏光解析用）サンプルを作製した。具体的には以下の通りである。すなわち、前記各位相差層の転写に際しては、まず、対応する位相差フィルムとガラス基板とを準備した。次に、そのガラス基板の上に接着剤（日東電工株式会社製アクリル粘着剤）を塗布し、その塗布面と前記位相差フィルムの位相差層表面とを密着させた。そして、前記位相差フィルムの基材および光学的異方性層を剥離し、前記位相差層のみを前記ガラス基板上に残すことにより転写を完了し、目的の測定用サンプルを得た。また、前記各光学的異方性層の転写は、前記

位相差フィルムに代えて位相差層を含まない基材付異方性層を用いる以外は前記各位相差層の転写と同様にして行なった。

【0158】

さらに、前記各層のそれぞれについて、表面形状測定器（小坂研究所株式会社製、商品名Surfcorder ET4000）を用いて厚みを測定した。具体的には、まず、厚み測定対象となる層をその表面に有するサンプルを準備し、次に前記層の一部を剥離し、その剥離した部分と剥離しない部分との段差を前記表面形状測定器で測定して得られた測定値を厚みとした。

【0159】

そして、前記測定用（偏光解析用）サンプルを用いて偏光解析を行なった。以下、図6の模式図に基づき、前記偏光解析の概略について説明する。図6Aは前記偏光解析を模式的に示す斜視図であり、図6Bは上面図である。

【0160】

まず、図6に示す各要素について説明する。図中、61は測定用サンプルである。63は入射光であり、その入射方向はサンプル61の面に対して垂直である。軸X-X'は、位相差フィルム製造時に照射した偏光紫外線光の偏光軸と直交する軸である。すなわち、実施例2および比較例2においては、軸X-X'は、光学的異方性層の延伸軸と平行である。そして、62は、サンプル61を、軸X-X'を中心軸として角度 β だけ回転させた状態を示す。なお、サンプル61および62については、簡略化のために厚みを省略して示している。

【0161】

偏光解析の概略は以下の通りである。すなわち、まず、測定用サンプル61を、その面が入射光63の入射方向に対して垂直になるようにセットした。そして、入射光63をサンプル61に照射し、位相差R（nm）を測定した。サンプル61においては、前記位相差Rは下記式（VI）で表される。

$$R = (n_x - n_y) \times d \quad (\text{VI})$$

ただし、dは測定対象となる層（位相差層等）の厚み（nm）であり、測定方

法は前記の通りである。また、平均屈折率 $(n_x + n_y + n_z) / 3$ を別途測定し、その測定結果と、前記厚み d および位相差 R とから n_x 、 n_y および n_z を算出した。ここで、 n_x 、 n_y および n_z の定義は前記の通りである。ただし、軸 $X-X'$ に平行な方向の軸を Y 軸、サンプル 61 の面内において Y 軸と垂直な方向の軸を X 軸とする。 Z 軸は入射光 63 の入射方向と平行な軸となる。

【0162】

次に、サンプル 61 を、軸 $X-X'$ を中心として任意の角度 β だけ回転させた。この角度 β を「あおり角」とする。そして、その状態のサンプル 62 における位相差 R (nm) を測定した。サンプル 62 においては、 R 、 $n_{x'}$ 、 $n_{y'}$ および d の関係は下記式 (VII) および (VIII) で表される。

$$\Delta n = n_{x'} - n_{y'} \quad (\text{VII})$$

$$R = \Delta n d \quad (\text{VIII})$$

ただし、式中、 $n_{x'}$ はサンプル 62 における前記 X 軸方向の屈折率、 $n_{y'}$ はサンプル 62 における前記 Y 軸方向の屈折率であり、 d は前記式 (VI) と同じである。

【0163】

そして、以下あおり角 β を変化させながら、各状態における位相差 R を測定した。 X 軸および Y 軸の方向は固定なので、あおり角 β を変化させれば、測定対象となる層の光学的異方性に応じて Δn および R も変化することになる。

【0164】

以上のようにして、前記各位相差層および光学的異方性層について、あおり角を -60° から 60° まで変化させ、それぞれのあおり角における前記位相差 R を測定し、あおり角と位相差の相関関係をグラフにまとめた。図 7～10 に、実施例 1～2 および比較例 1～2 について得られた結果をそれぞれ示す。なお、光学的異方性層については、比較例 1 のものは実施例 1 と、比較例 2 のものは実施例 2 とそれぞれ同じであるので、それらについては実施例のところでもまとめて示

す。

【0165】

図7から分かる通り、実施例1の光学的異方性層11はあおり角 $\beta = 0^\circ$ における位相差がほぼ0nmであり、かつ、あおり角 $\beta = 0^\circ$ を中心に対称な変化を示した。また、光学的異方性層11の n_x 、 n_y および n_z はそれぞれ1.560、1.559および1.518であった。これに対し、同じく実施例1の位相差層13では、あおり角 $\beta = 0^\circ$ における位相差は0nmではなく、かつ、あおり角 $\beta = 0^\circ$ を中心とした変化は非対称になった。したがって、光学的異方性層11は負のC-Plateであり、光学的異方性層11上に形成された位相差層13は、ネマチック液晶が傾斜配向したO-Plateであることが確認された。

【0166】

また、図8から分かる通り、実施例2の光学的異方性層11Aは、あおり角 $\beta = 0^\circ$ を中心に対称な変化を示し、かつ、あおり角 $\beta = 0^\circ$ のときの位相差がプラス側に大きくなっていた。また、 n_x 、 n_y および n_z はそれぞれ1.555、1.564および1.520であった。これに対し、同じく実施例2の位相差層13Aでは、あおり角 $\beta = 0^\circ$ を中心とした変化は非対称になった。この結果から、一軸延伸した光学的異方性層11Aは、正のA-Plate成分と負のC-Plate成分を併せ持つ二軸性の異方性を持つことが確認された。また、位相差層13Aは、延伸軸と直交する方位角方向でかつ厚み方向に傾斜しているO-Plateであることが確認された。

【0167】

さらに、図9から分かる通り、比較例1における位相差フィルムの位相差層15は、あおり角 $\beta = 0^\circ$ で位相差がほぼ0nmであり、あおり角 $\beta = 0^\circ$ を中心に対称な位相差変化を示した。この結果から、配向膜14上の位相差層15は面内異方性および傾斜配向性を備えていないことが確認された。

【0168】

さらに、図10から分かる通り、比較例2における位相差フィルムの位相差層15Aは、あおり角 $\beta = 0^\circ$ を中心に対称な位相差変化を示した。この結果から

、配向膜 14 上の位相差層 15 A は傾斜配向性を持たないことが確認された。

【0169】

以上の測定結果から分かる通り、実施例では、配向膜や配向基板等を使用せず、光学的異方性層の上に位相差層を直接積層させて位相差フィルムを製造することができた。これに対し、比較例では、光学的異方性層の上に配向膜を介して位相差層を形成しようとしたが、配向膜がその配向機能を果たさず、その結果、位相差層も本来の光学補償機能を発揮しなかったことが分かった。

【0170】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明によれば、位相差層の配向方向が高精度に制御されており、かつ製造コストが低い位相差フィルムおよびその製造方法を提供することができる。本発明の位相差フィルムは、光学的異方性層上に、配向膜や接着剤を介せずに位相差層が直接積層されているため、配向膜や接着剤の材料コストが節約できる。また、配向膜や接着剤等がない分、位相差フィルムの光学的機能の向上および薄型化が可能である。本発明の位相差フィルムの製造方法によれば、配向膜、配向基板、接着剤等を使用せず光学的異方性層上に位相差層を形成するため、材料コストの低減が可能である。また、配向膜の形成工程や位相差層の転写工程が不必要なので、その分製造工程数が少なく、製造効率の向上およびさらなるコスト低減につながる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 の位相差フィルムの縦断面図である。

【図 2】

実施例 1 における偏光紫外線光の照射状態を模式的に示した図である。

【図 3】

実施例 2 の位相差フィルムの斜視図である。

【図 4】

比較例 1 の位相差フィルムの縦断面図である。

【図 5】

比較例 2 の位相差フィルムの斜視図である。

【図 6】

偏光解析の模式図である。

【図 7】

実施例 1 の位相差フィルムにおける位相差とあおり角との関係を示したグラフである。

【図 8】

実施例 2 の位相差フィルムにおける位相差とあおり角との関係を示したグラフである。

【図 9】

比較例 1 の位相差フィルムにおける位相差とあおり角との関係を示したグラフである。

【図 10】

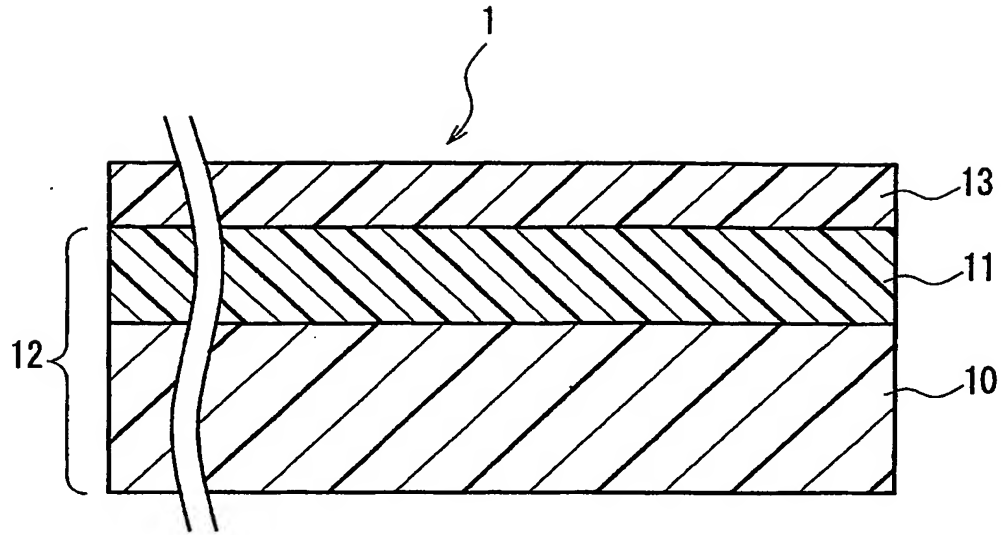
比較例 2 の位相差フィルムにおける位相差とあおり角との関係を示したグラフである。

【符号の説明】

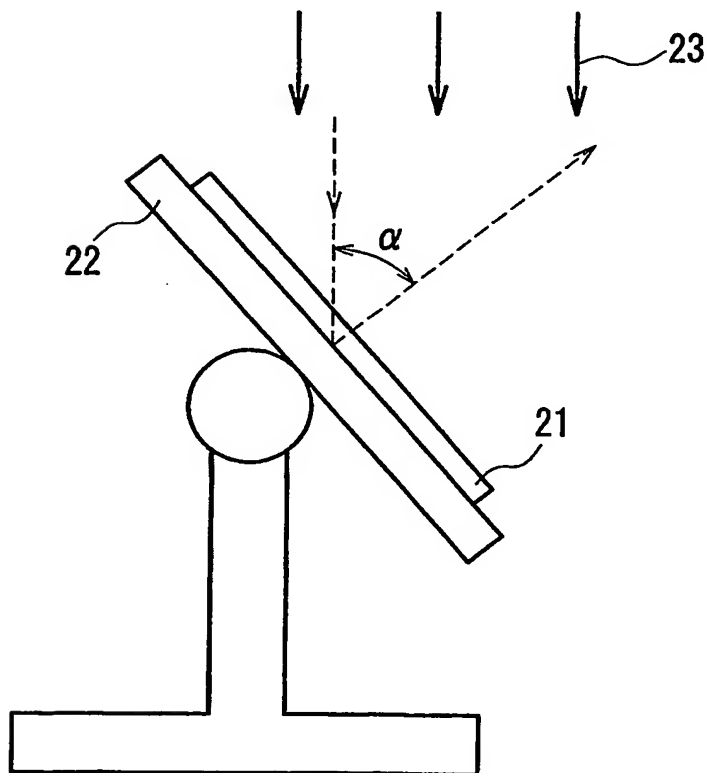
- 1、2、3、4 位相差フィルム
- 10、10A 透明基材
- 11、11A 光学的異方性層
- 12、12A 基材付異方性層
- 13、13A、15、15A 位相差層
- 14 配向膜
- 21 積層体
- 22 ホットプレート
- 23 偏光紫外線光
- 61、62 測定用サンプル
- 63 入射光

【書類名】 図面

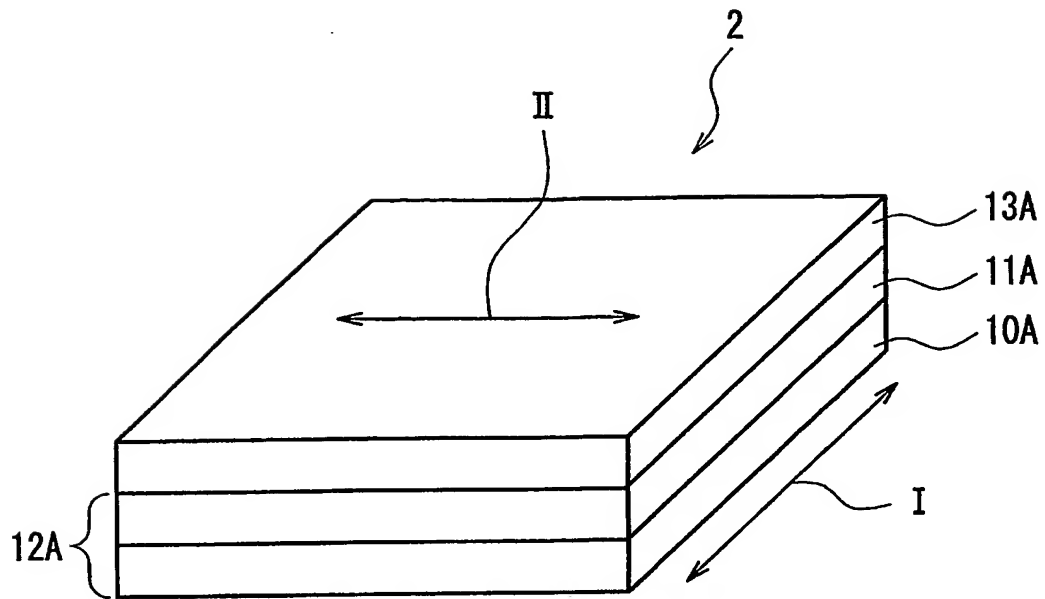
【図 1】



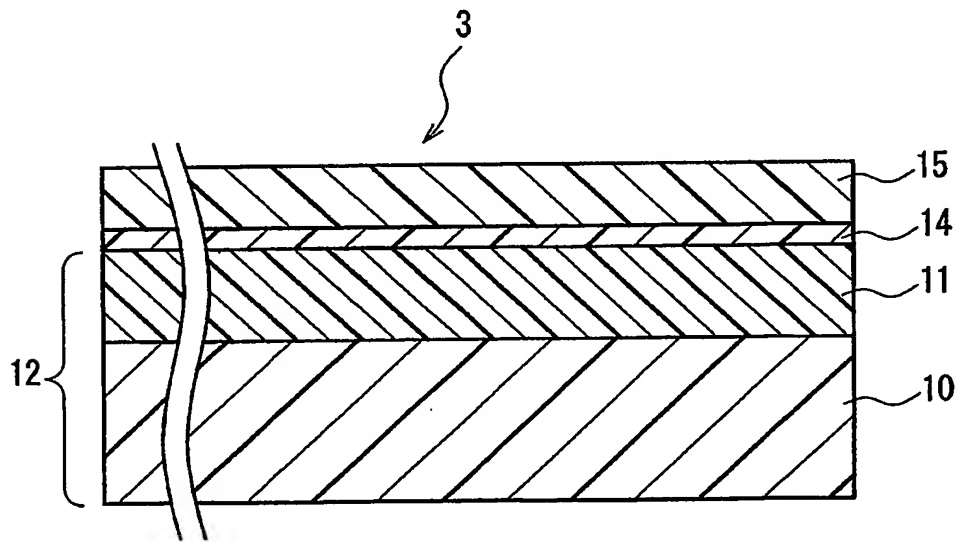
【図 2】



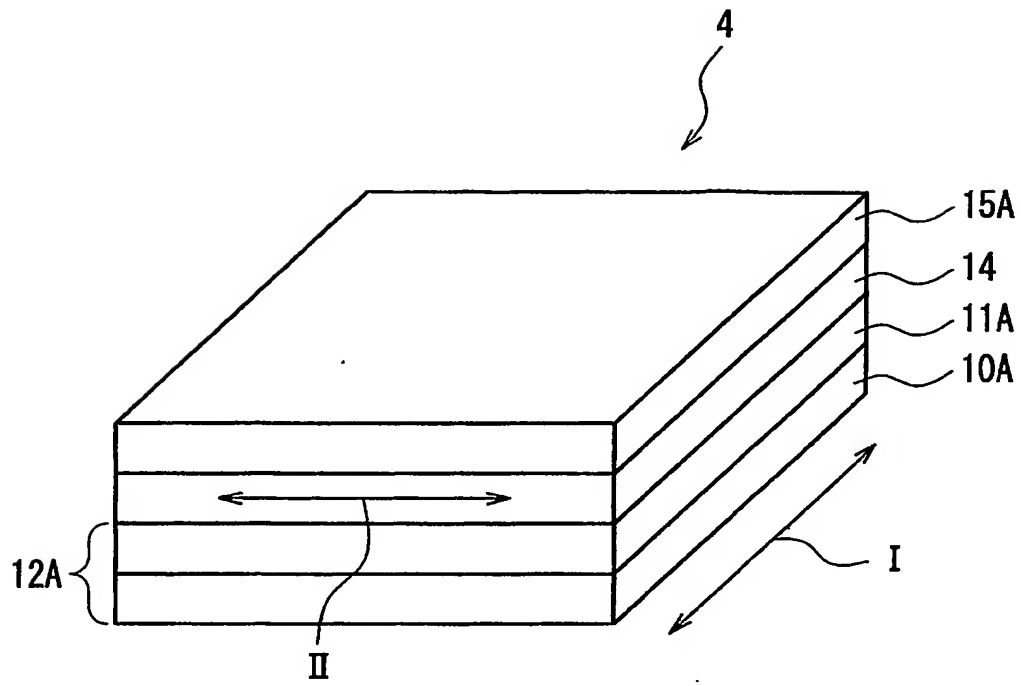
【図 3】



【図 4】

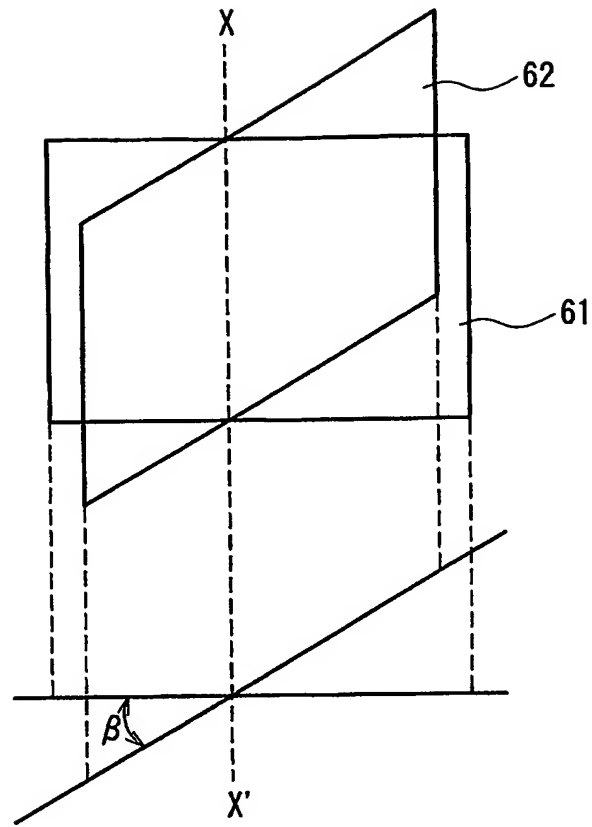


【図 5】

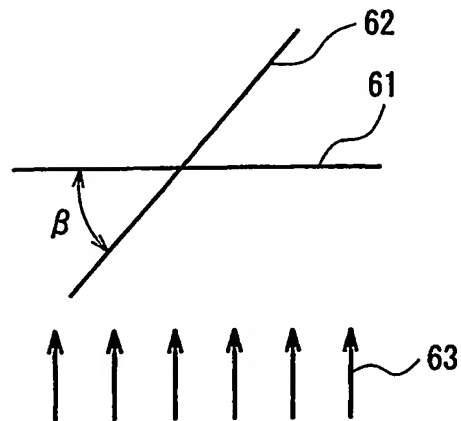


【図 6】

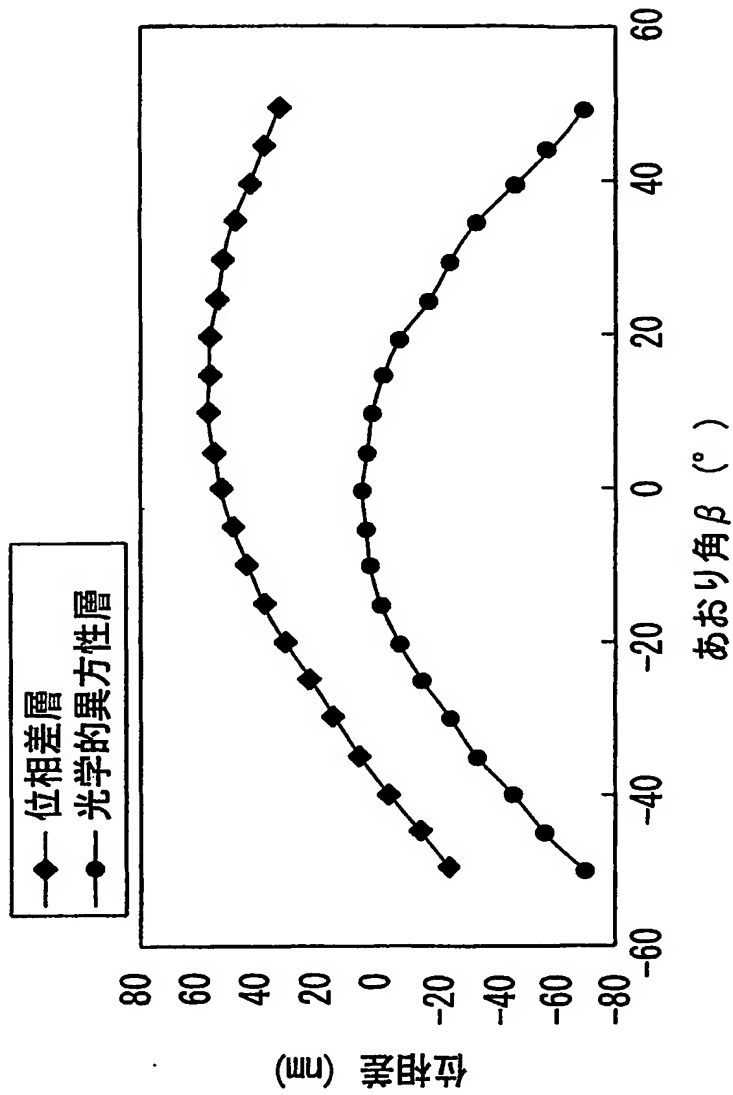
A



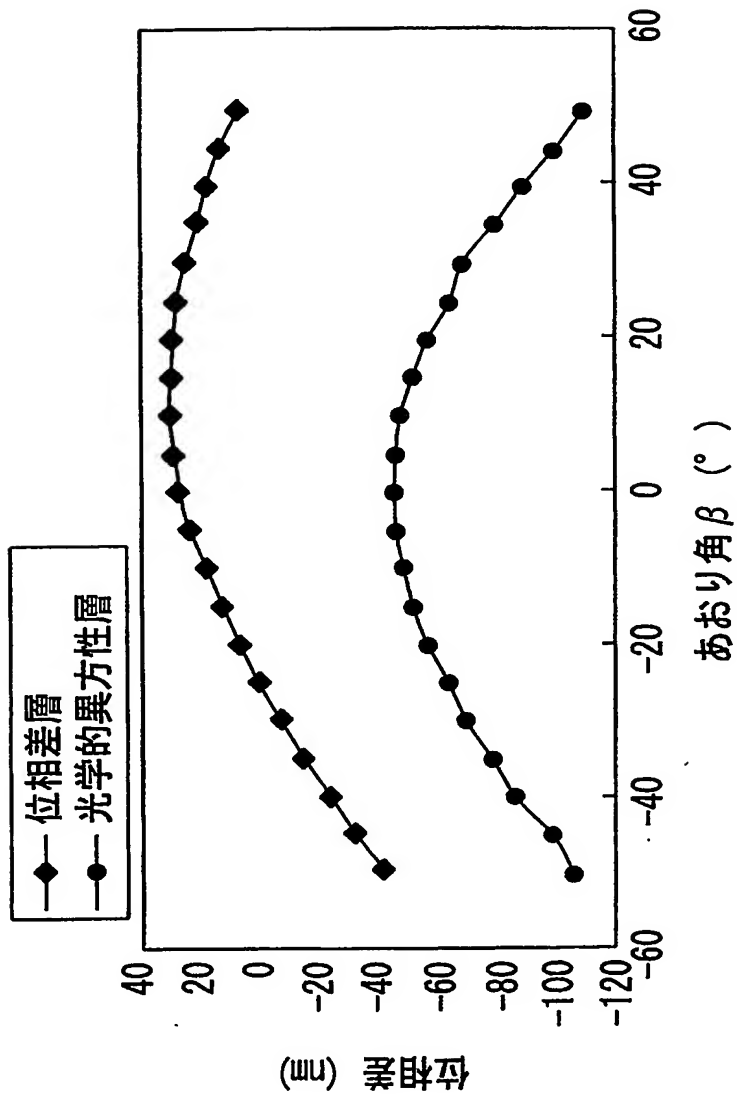
B



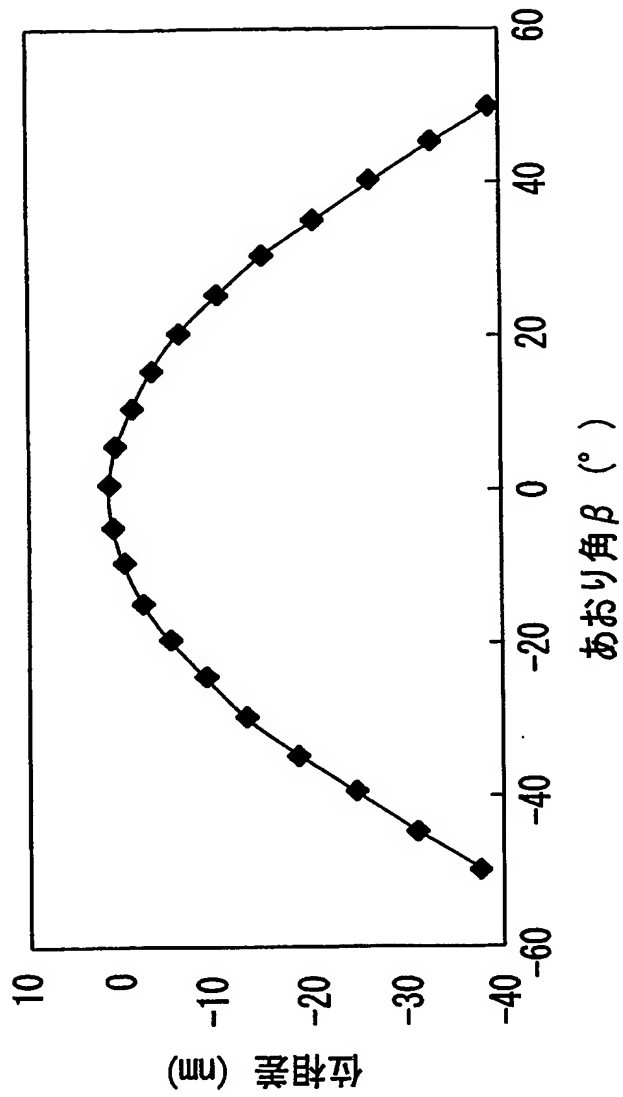
【図 7】



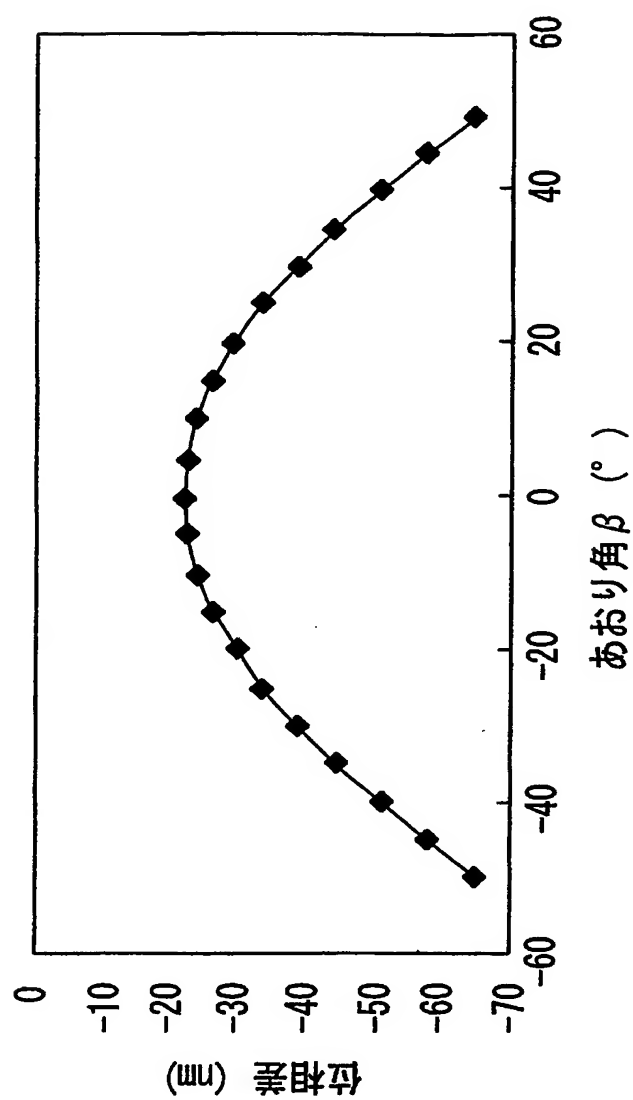
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 位相差層の配向方向が高精度に制御されており、かつ製造コストが低い位相差フィルムおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 まず、透明基材 10 の上に光学的異方性層 11 が積層された基材付異方性層 12 を準備する。次に、光学的異方性層 11 上に、偏光紫外線光に反応するポリマーと液晶性化合物を含む溶液を塗工して乾燥させる。そして偏光紫外線光を照射して前記液晶性化合物を配向させ、さらに必要に応じて非偏光紫外線光を照射して前記液晶性化合物を架橋させることにより、前記光学的異方性層 11 上に位相差層 13 が直接形成された位相差フィルム 1 を作製する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 2 5 9 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 9 6 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

氏 名 日東電工株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: BLACK DOTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**